Beiträge zur Kenntnis der Pinakone

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Heinz Cobler
aus Lyon.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Januar 1933.

Tag der Promotion: 31. Mai 1933.

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen KG., Ohlau i. Schl.

33 4

Referenten:

Dr. Ernst Bergmann

Prof. Dr. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533918_0090

In den letzten Jahren ist durch die Entwicklung der physikalischen Chemie das Interesse an der Erforschung des Mechanismus chemischer Reaktionen sehr rege geworden. Während von physikalischer Seite vor allem der Ablauf von Ketten- und einfachen doppelten Umsetzungen untersucht wird, beschäftigt sich die theoretische Richtung der organischen Chemie besonders mit zwei Problemen, dem der Waldenschen Umkehrung bzw. der Substitutionsreaktionen im Allgemeinen und andererseits dem der Umlagerungsreaktionen. Letzte haben deshalb schon von jeher die Beachtung der Chemiker gefunden, weil — zumindest formal — die beobachtete Reaktion im Bereiche eines einzigen Moleküls stattfindet und demnach denkbar einfach sein könnte. Es hat sich allerdings erwiesen, daß diese letzte Folgerung durchaus nicht den Tatsachen entspricht. Wir wissen über den Mechanismus auch der häufigsten Umlagerungsreaktionen noch recht wenig, und das ist der Grund, aus dem in der vorliegenden Arbeit versucht wird, tiefer in das Wesen der Pinakolinumlagerung dadurch einzudringen, daß die chemischen Eigenschaften der Pinakone, der Objekte dieser Umlagerung, studiert werden. Diese an sich ziemlich schwierige Aufgabe wird dadurch vereinfacht, daß durch die Untersuchungen Gombergs[1]) und seiner Schüler eine außerordentlich elegante und ergiebige Methode zur Darstellung aromatischer Pinakone aus aromatischen Ketonen gefunden worden ist. Sie besteht in der Einwirkung von Magnesium und Jod auf die ätherisch-benzolische Lösung eines Diarylketons.

Das Material, das ich bei meinen Versuchen gesammelt habe, konzentriert sich auf drei Fragen:

1. Mechanismus der Gombergschen Pinakonsynthese.
2. Mechanismus der Pinakolinumlagerung.
3. Disproportionierung aromatischer Pinakone.

---

[1]) Am. Soc. 49, 236, 2584 (1927); 51, 2229, 2238 (1929).

1. KAPITEL.

Ueber den Mechanismus der Gombergschen Pinakonsynthese.

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Magnesium und Jod auf Benzophenon und anschließende Hydrolyse Benzpinakon entsteht, haben Gomberg und Bachmann[2]) durch die Annahme zu erklären versucht, daß aus Magnesium und Jod Magnesiumsubjodid MgJ entsteht, das sich wie ein Alkalimetall verhält, mit dem zugesetzten Keton also ein Ketyl gibt — worauf das bei der Reaktion stets auftretende Farbenspiel zurückzuführen sein soll. Das Ketyl dimerisiert sich dann zur Metallverbindung des Pinakons.

Von Bergmann und Schuchardt[3]) ist die Richtigkeit dieser Auffassung aus folgenden beiden Gründen angezweifelt worden:

1. Das System aus aromatischem Keton, Magnesium und Jod kann nicht einem Ketyl entsprechen, da nach Untersuchungen von Schlenk[4]) und Mitarbeitern die Alkaliketyle niemals Pinakon sondern äquimolekulare Mengen von Keton und Hydrol bei der Hydrolyse geben.

2. Die Farben, die bei der Gombergschen Pinakonsynthese auftreten und die — was ich übrigens aus eigener Erfahrung bestätigen kann — im Vergleich zur Farbe entsprechender alkaliorganischer Lösungen sehr wenig intensiv erscheinen, sind niemals die Farben der Ketyle sondern die der korrespondierenden Dialkaliverbindungen der Ketone. Bergmann und Schuchardt haben deswegen folgende Ansicht über den Mechanismus der Gombergschen Pinakonsynthese vertreten. Durch das Jod wird das Magnesium wie bei der Grignardschen Reaktion in bekannter Weise aktiviert; es addiert sich an den Sauerstoff zweier Ketonmoleküle. Die an den beiden Kohlenstoffatomen frei werdenden

[2]) Am. Soc. 49, 236, 2584 (1927).
[3]) A. 487, 226 (1931).
[4]) B. 44, 1182 (1911); 46, 2840 (1913); 47, 743 (1914).

Valenzen sättigen sich gegenseitig ab, und es entsteht ein Fünfring (I), der als solcher durch Stabilität ausgezeichnet ist und infolgedessen bei der Hydrolyse — ganz anders als die Ketyle — Pinakon liefert

$$2R_2CO + Mg \longrightarrow R_2C \overset{\diagup O - Mg - O \diagdown}{\text{———————}} CR_2 \quad \text{I.}$$

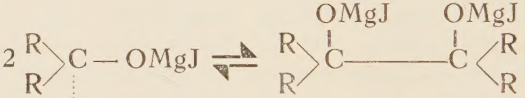
Nebenher wird in geringem Maße ein Atom Magnesium von einem Molekül Keton aufgenommen, und es entsteht Substanz (II), deren Auftreten die beobachtete Farbe einwandfrei erklärt:

$$R_2CO + Mg \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C\text{———————}O \quad \text{II.}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\ \ \diagup$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Mg$$

Die Tatsache, daß auch entsprechend den Angaben Gombergs und seiner Mitarbeiter die Lösung, aus der bei der Hydrolyse das Pinakon erhalten wird, Magnesium : Jod im Verhältnis 1 : 1 enthält, erklären Bergmann und Schuchardt — und sie beweisen es durch geeignete Versuche — durch die Neigung des oben formulierten Fünfrings (I), eine — dissoziable — Doppelverbindung mit Magnesiumjodid zu bilden. Ich selbst habe zur Bestätigung dieser Auffassung einige Versuche ausgeführt. Ich zeigte zunächst, daß eine Lösung, wie sie durch Einwirkung von Jod auf überschüssiges Magnesium gemäß der Gombergschen Vorschrift gewonnen wird, bestimmt keine merklichen Mengen von Magnesiumsubjodid gelöst enthält, sondern daß sich in ihr Magnesium zu Jod wie 1 : 2 verhalten. Die daraus zu ziehende Folgerung, daß bei der Gombergschen Synthese aktiviertes Magnesium der Träger der Reaktion ist, wird durch die Feststellung gestützt, daß durch die Einwirkung von Benzophenon auf eine aus Magnesium und Jod hergestellte aber sorgfältig filtrierte Lösung keine Spur einer Substanz entsteht, deren Hydrolyse Benzpinakon lieferte. Im übrigen fällt aus dieser der Analyse nach Magnesiumjodid enthaltenden Lösung mit Benzophenon eine wohlkristallisierte Additionsverbindung, deren Untersuchung ihr die Formel Magnesiumjodid · 2Benzophenon · 2Diäthyläther zuweist. Eine ähnliche Verbindung haben Gomberg und Bachmann beschrieben; allerdings geben sie für sie die Formel 3Benzophenon · 1Magnesiumjodid ohne nähere ana-

lytische Begründung an[5]). Vor ganz kurzer Zeit hat nun Bachmann zu der von Bergmann und Schuchardt vertretenen Auffassung Stellung genommen und folgendes ausgeführt[6]):

Zur Erklärung der Tatsache, daß bei der Gombergschen Synthese Pinakone entstehen, genügt vollauf die Annahme, daß primär Ketyle gebildet werden, die sich dann zu Pinakolaten dimerisieren; deren Hydrolyse liefert die Pinakone. Die Farbe kann nicht von Verbindungen des Typus (I) herrühren, weil — so argumentiert Bachmann — dann nicht verständlich wäre, warum bei Zuführung von Sauerstoff oder Jod unter Verschwinden der Farbe das Keton zurückgebildet wird, was eine typische Reaktion der Ketyle sei. Für die ursprüngliche Gombergsche Auffassung spreche weiter, daß bei der Einwirkung von Grignardschen Verbindungen, etwa Methylmagnesiumjodid, auf Pinakone dasselbe Farbenspiel auftrete, unter Bedingungen also, unter denen „offenbar" die obige Dreiringverbindung (II) nicht entstehen könne. Es sei vielmehr die mit den Tatsachen am besten in Einklang stehende Auffassung die, daß in den fraglichen Lösungen das Gleichgewichtssystem (III.) vorliege:



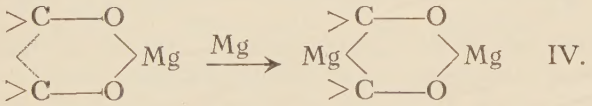
III.

Die Argumente Bachmanns sind alles andere als stichhaltig. Man kann die Ketyle nicht zum Vergleich heranziehen, weil sie keine Pinakone geben; im übrigen ist gerade durch die Untersuchungen von Schlenk bekannt, daß Ketyllösungen zu 100 Prozent Ketyl und kein Pinakolat enthalten. Es ist weiterhin einfach nicht angängig, für das zu erklärende Farbenspiel nach Belieben einen Träger zu

[5]) Aehnliche Verbindungen von Magnesiumhalogeniden mit Karbonylverbindungen sind schon in nicht geringer Zahl bekannt. Außer der von Gomberg beschriebenen Verbindung aus Magnesiumjodid mit zwei Mol Xanthon, bzw. 4,4'Dimetylbenzophenon und ein Mol Aether, seien hier vor allem die Doppelverbindungen genannt, die einerseits Menschutkin (C. 1906 II 1838) andererseits Arends und Stapler (B. 38, 3259 [1905]) beschrieben haben.

[6]) Am. Soc. 54, 2113 (1932).

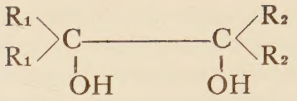
suchen; denn es steht wieder durch die Untersuchungen von Schlenk und seinen Mitarbeitern einwandfrei fest, daß unabhängig von den verwendeten Metallen die Ketyle und die gesättigten Metallverbindungen definierte und voneinander verschiedene Farben besitzen. Bei der Gombergschen Synthese treten niemals die Farben der Ketyle auf. Im übrigen ist es längst erwiesen, daß ebenso wie die Ketyle auch die Dialkaliverbindungen von Sauerstoff oder Jod in die Ketone zurückverwandelt werden. Aus diesen Gründen muß man — umgekehrt wie es Bachmann tut — folgern daß, wenn bei der Einwirkung von Grignardschen Verbindungen auf Pinakone dieselben Farben auftreten wie bei der Ketonreduktion, den Dialkaliverbindungen der Ketone entsprechende Magnesiumderivate vorliegen, auch wenn die Formulierung dafür nicht leicht sein sollte. Im übrigen kann man ohne Schwierigkeiten annehmen, daß bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid der Magnesium-Fünfring (I.) an der C-C-Bindung dissoziieren und an den freien Valenzen Magnesium aufnehmen kann, wie es in Grignardschen Lösungen stets in fein verteiltem und daher sehr reaktionsfähigem Zustande in geringen Mengen vorhanden ist. Der so entstehende Sechsring (IV) dürfte zu dem oben



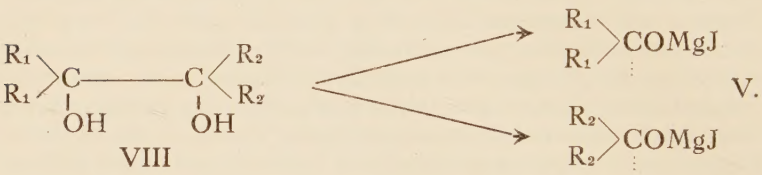
IV.

formulierten Dreiring (II) in derselben Beziehung stehen wie etwa die inneren Halbacetalformen der einfachen Zucker (Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd, Dioyaceton) zu ihren Dimeren[7]). Eine definitive Entscheidung zwischen beiden Auffassungen hat schon Bachmann in der eben behandelten Arbeit angedeutet. Wenn bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf ein Pinakon das oben formulierte Gleichgewichtssystem gebildet wird, so sollen bei Verwendung eines unsymmetrischen tetrasubstituierten Glykols

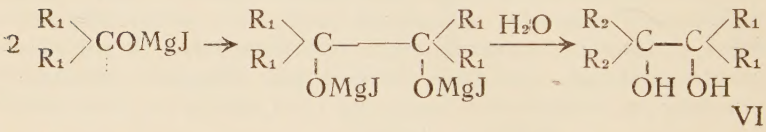
7) vgl. Schlenk-Bergmann, ausf. Lehrbuch d. org. Chem. Bd. I S. 664 ff; M. Bergmann und Weil B. 63, 1911 (1903).



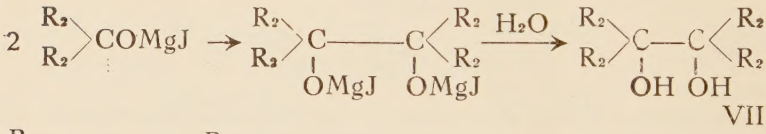
aus den beiden auftretenden Radikalen (V) bei der Vereinigung zum Pinakolat drei verschiedene Glykole entstehen; die beiden symmetrischen und das unsymmetrische Ausgangsmaterial (VIII), besonders wenn R_1 und R_2 in ihrem chemischen und elektrochemischen Charakter nicht sehr voneinander verschieden sind.



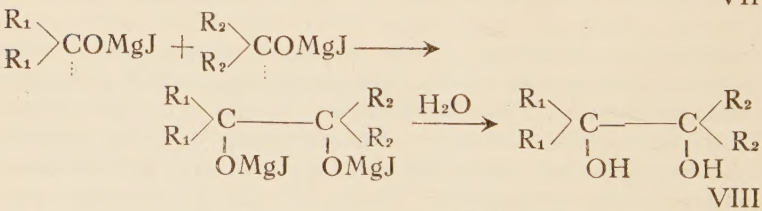
VIII V.



VI



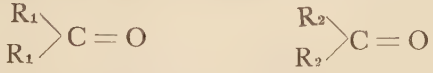
VII



VIII

Ist dagegen die von Bergmann und Schuchardt vertretene Auffassung richtig, so ist zu erwarten, daß bei der fraglichen Reaktion der Magnesium-Fünfring des unsymmetrischen Glykols sich bildet, der bei der Hydrolyse das Ausgangsmaterial zurückliefert, — da zwar auch nach diesem Schema eine Dissoziation an der C-C-bindung möglich ist,

dabei aber keine verschiedenen Moleküle gebildet werden. Bachmann hat durch Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Benzilsäureester einige solcher unsymmetrischen Glykole hergestellt und hat gezeigt, daß durch aufeinanderfolgende Behandlung solcher Glykole mit Methylmagnesiumjodid und Jod die beiden Ketone

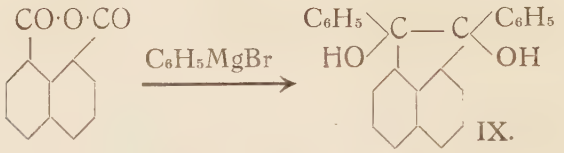


gebildet werden, ein Ergebnis, das nach den beiden zur Diskussion stehenden Theorien zu erwarten ist und daher eine Entscheidung nicht bringen kann. Ich selbst habe das I, I-Diphenyl-2, 2-di-p-tolylglykol mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und die erhaltene Lösung hydrolysiert. Dabei erhielt ich annähernd quantitativ das Ausgangsmaterial zurück, was die Bachmannsche Theorie mit Sicherheit als unhaltbar erweist. Ich habe bei diesen Versuchen übrigens die folgende, gleichfalls gegen Bachmann sprechende Beobachtung gemacht: wenn man zur Umsetzung mit dem unsymmetrisch substitutierten Glykol eine sorgfältig filtrierte Methylmagnesiumjodidlösung verwendet, so tritt überhaupt keine Farbe, also überhaupt keine metallorganische Verbindung auf.

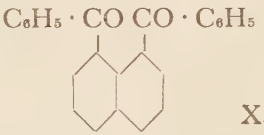
Ich habe in diesem Zusammenhang noch die Frage untersucht, wieweit die Reduktionswirkung gegenüber Ketonen für das Magnesium spezifisch ist. Von Barnett, Cook und Nixon[8]) war festgestellt worden, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf o-Benzylbenzoesäureester u. a. das Pinakon des o-Benzylbenzophenons gebildet wird, ein Effekt, der von den genannten Autoren so gedeutet wird, daß zwei Moleküle Phenylmagnesiumbromid Biphenyl liefern und die verbleibenden metallhaltigen Reste reduzierend wirken. Boyd und Hatt[9]) haben jedoch gezeigt, daß die fragliche Reduktion nur durch Magnesiumreste in der Grignardlösung herbeigeführt wird, während sorgfältig von Magnesium befreites Phenylmagnesiumbromid auf den genannten Ester keine

[8]) Soc. 1927, 504.
[9]) Soc. 1927, 898 u. zw. 909.

reduzierende Wirkung ausübt. Trotzdem ist eine Reduktion durch Phenylmagnesiumbromid nicht ausgeschlossen. Ich habe das durch folgende Versuche festgestellt: bei seiner Einwirkung auf Naphtalsäureanhydrid entsteht nach Wittig, Leo und Wiemer[10]) dasselbe Diphenylacenaphtenglykol (IX), das auf anderem Wege schon von Beschke[11]) erhalten worden ist.



IX.

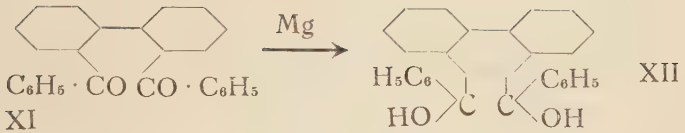


X.

Führt man diesen Versuch mit einer sorgfältig filtrierten Phenylmagnesiumbromidlösung aus, so entsteht dasselbe Produkt, das — wie seine Formel zeigt — durch Phenylierung und Reduktion aus Naphtalsäurchydrid entsteht, sodaß die reduzierende Wirkung von Phenylmagnesiumbromid erwiesen ist. Ich halte es übrigens für sehr wahrscheinlich, daß in erster Stufe 1,8-Dibenzoylnaphtalin gebildet wird (X), weil bei dessen Reduktion mit aktiviertem Magnesium, wie ich zeigen konnte, dasselbe Diphenylacenaphtenglykol entsteht, das außer durch seinen Schmelzpunkt durch eine außerordentlich charakteristische Dimorphieerscheinung gekennzeichnet ist. Die beobachtete eigenartige Ringschlußreaktion mit Hilfe von Magnesium ist nicht analogielos, denn vor ganz kurzer Zeit hat Bachmann[12]) gezeigt, daß 2,2-Dibenzoylbiphenyl (XI) — und ähnliche Verbindungen — durch Magnesium zu 9,10-Diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydrophenanthren (XII) — und seine Analogen — reduziert werden kann.

---

[10]) B. 64, 2405 (1931).
[11]) A. 369, 201 (1909).
[12]) Am. Soc. 54, 1969 (1932).



XI XII

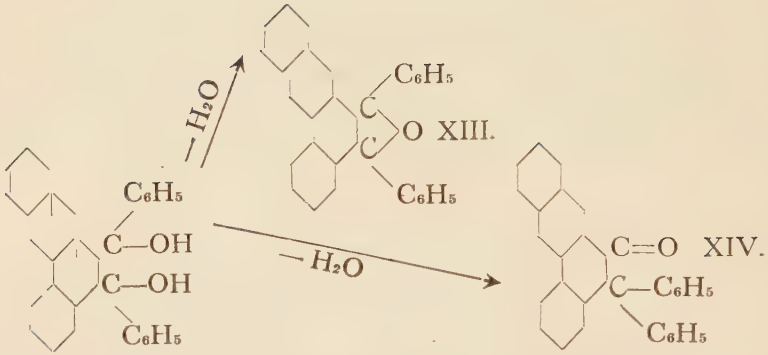
2. KAPITEL.

Ueber den Mechanismus der Pinakolinumlagerung.

Es ist wiederholt behauptet worden, daß die ersten Produkte der Pinakolinumlagerung Aethylenoxyde seien. Es sollen hier nicht die bekannten Argumente gegen diese Auffassung in extenso wiederholt werden, nämlich daß die Umwandlung der Aethylenoxyde in die β-Pinakoline langsamer verläuft als die der entsprechenden Pinakone, oder daß gelegentlich unter den Bedingungen der Pinakolinumlagerung Aethylenoxyde erst zu Pinakonen aufgespalten werden. In jedem Falle wird die Annahme, daß das Wasserabspaltungsprodukt eines Glykols ein Aethylenoxyd ist, bedenklich sein. So ist die Behauptung von Cook[13]), daß die Wasserabspaltung aus Diphenyl-dioxy-dihydrochrysen und ähnlichen Verbindungen zu Aethylenoxyden (XIII.) führt durch nichts begründet, denn die von Cook als Argument angeführte Feststellung, daß die Reduktion des fraglichen Produktes mit Phosphor und Jodwasserstoff Diphenylchrysen, also ein symmetrisch phenyliertes Produkt liefert, besagt nichts über die Verteilung der Phenylgruppen in dem Pinakolin. Nach den Erfahrungen in der Phenanthrenreihe[14]) ist vielmehr zu erwarten, daß die Wasserabspaltung aus dem obigen Pinakon zu einem β-Pinakolin führt, (XIV) dessen Reduktion dann durch Retropinakolinumlagerung das symmetrische Diphenylchrysen liefert.

---

[13]) Soc. 1931, 2012.
[14]) Werner u. Grob, B. 37, 2901 (1904); Acree, Am. 33, 187 (1903).



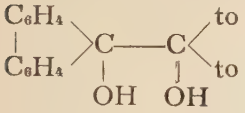
Ich habe versucht diese Auffassung experimentell zu begründen, indem ich auf das konstitutionell fragliche Produkt Phenylmagnesiumbromid zur Einwirkung brachte. Leider verhinderte die bekannte Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe in solchen β-Pinakolinen [15]) das Eintreten der gewünschten Umsetzung.

Man könnte vermuten, daß bei solchen Wasserabspaltungen aus Pinakonen, die nicht in saurem Medium stattfinden, α-Pinakoline entstehen. Dafür schien die Beobachtung von Erdmann [16]) zu sprechen, daß beim Erhitzen von Benzpinakon mit Phenylisocyanat neben Diphenylharnstoff α-Benzpinakolin erhalten wird. Ich habe infolgedessen eine Anzahl von Pinakonen und weniger hochsubstituierten Glykolen auf ihr Verhalten gegen Phenylisocyanat untersucht. Ich habe dabei zwar feststellen können, daß α-Pinakoline nicht entstanden, daß also nur beim Benzpinakon eine besondere Neigung zur Bildung des Aethylenoxyds vorhanden zu sein scheint, — darauf haben bereits Bergmann und Schuchardt aufmerksam gemacht — aber bei diesen Versuchen habe ich eine Reihe für mein Thema wichtiger Beobachtungen gemacht, über die ich nun berichten möchte. Bergmann und Schuchardt haben festgestellt, daß bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf auf 1-Biphenylen-2,2-diphenyl bzw. 2,2-di-p-tolyläthylenglykol (XV) neben Diphenylharnstoff Biphenylenphenanthron

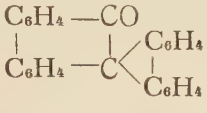
[15]) Delacre, Bl. Acad. Roy. Belgique (3) 20, 114; Wieland u. Rosenfeld, A. 484, 236 (1930).

16) Diss. Rostock 1910.

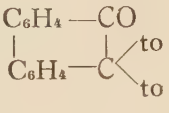
(XVI) und Benzophenon bzw. p,p'-Dimethylbenzophenon entsteht, wobei bemerkenswert ist, daß bei diesem Zerreißen der Aethanbindung — trotz des nicht sauren Mediums — ein β-Pinakolin gebildet wird [17]).



XV



XVI



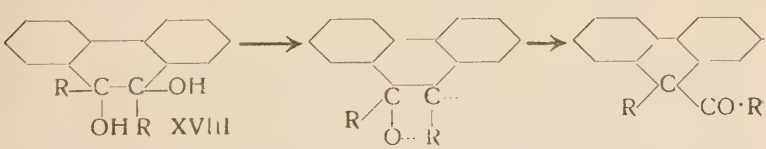
XVII

Ich selbst habe Phenylisocyanat auf Fluorenonpinakon einwirken lassen und dabei neben Diphenylharnstoff 9-Biphenylenphenanthron (XVI) erhalten, also das normale Produkt der Pinakolinumlagerung. Analoges haben Bergmann und Schuchardt beim 1-Biphenylen-2,2-di-p-anisyläthylenglykol (XV) beobachtet. Das Fluorenonpinakon erleidet übrigens auch sonst unter anormalen Bedingungen Pinakolinumlagerung. Eine solche habe ich z. B. beobachtet, als ich Fluorenonpinakon in Phenetol kurze Zeit kochte.

Noch in zwei anderen Fällen veranlaßt Phenylisocyanat Pinakolinumlagerung, nämlich beim Pinakon des p-Chlorbenzophenons (XIX) und beim Benzylhydroanisoin (XX).

---

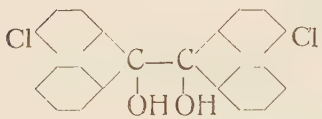
[17]) Es mag übrigens betont werden, daß die bezüglich der normalen Umlagerungsprodukte des I-Biphenylen-2,2-di-p-tolyl bzw. di-p-anisyläthylenglykols von Bergmann und Schuchardt gemachten Feststellungen, daß es sich um das 9,9-Ditolyl- bzw. di-anisylphenanthron handelt, (XVII) von Bachmann (Am. Soc. 54,1969 (1932) dadurch vervollständigt worden sind, daß er dieselben Verbindungen aus dem 9,10-Di-p-tolyl bzw. Di-p-anisyl-9,10-dioxy-dihydrophenanthren (XVIII) durch Umlagerung gewann. Allerdings ist dieser Konstitutionsbeweis nicht so sicher wie der von Bergmann und Schuchardt im Fall der Anisylverbindung gelieferte, denn die Pinakolinumlagerung der genannten Phenanthrenverbindungen können an sich nach dem Schema



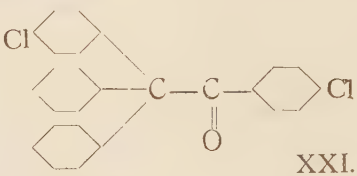
XVIII

unter Ringverengerung zu einem Fluorenderivat führen, während die Umsetzung von 9,9-Dichlorphenanthron mit Anisol und Aluminiumchlorid eindeutig ist.

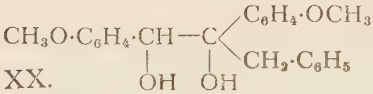
Erstenfalls entstand das Diphenyl-(p-chlor-phenyl)(p-chlorbenzoyl)methan (XXI), das ich allerdings nicht in kristallisiertem Zustand isolieren, sondern nur in Form seiner Spaltprodukte 4-Chlorbenzoesäure und 4-Chlortriphenylmethan identifizieren konnte. Letztenfalls bildete sich das 1-Phenyl-3,3-dianisylpropanon(2) (XXII), das in exakter Weise zuerst von O. Blum-Bergmann[18]) beschrieben worden ist. Es ist übrigens interessant, daß bei der Behandlung mit Phenylisocyanat offensichtlich die Umlagerung der beiden zur Diskussion stehenden Verbindungen einheitlich verläuft, während nach den normalen Methoden aus p-Chlorbenzophenon-pinakon (XIX) ein Gemisch des obigen Pinakolins (XXI) mit Phenyl-di-(p-chlor-phenyl)-benzoylmethan[19]) (XXIII) aus Benzylhydroanisoin (XX) außer dem Keton (XXII) Dianisylbenzyl-acetaldehyd entsteht (XXIV)[18])



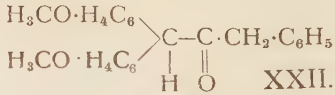
XIX.



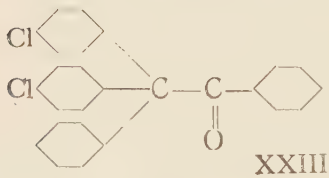
XXI.



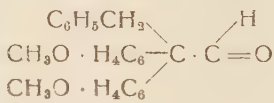
XX.



XXII.



XXIII.



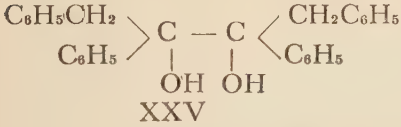
XXIV.

Diese Befunde zeigen mit Sicherheit, daß auch im nicht sauren Medium Pinakolinumlagerung eintreten kann. Das ist deswegen von theoretischem Interesse, weil vielfach, besonders in den bekannten Arbeiten von Meerwein, die Auffassung vertreten worden ist, daß die Pinakolinumlagerung über Ionen verläuft. Unter den von mir ein-

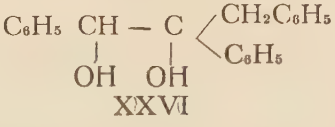
[18]) B. 65,109 (1932); vgl. Orechoff, Bl. (4) 25,174 (1919).
[19]) Montagne, R. 26,264 (1907).

gehaltenen Reaktionsbedingungen ist das Auftreten von Ionen unmöglich [20]).

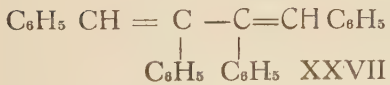
Etwas anders als in den bisher geschilderten Fällen, aber nicht weniger interessant, verlief die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Desoxybenzoinpinakon (XXV) und Benzylhydrobenzoin (XXVI). Bei erstem fand einfach die Abspaltung von 2 Mol Wasser und Bildung von 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien (XXVII) statt, das zwar nur in geringen Mengen isoliert, aber durch Mischprobe identifiziert werden konnte[21]). Aus Benzylhydrobenzoin (XXVI) entstand neben Diphenylharnstoff eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_3$. Ihre auf den ersten Blick etwas merkwürdige Formel ließ sich auf Grund der Beobachtung leicht verstehen, daß beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Kaliumcarbonat gebildet wird. Es handelt sich um den cyclischen Kohlensäureester des Benzyl-Hydrobenzoins. (XXVIII). Seine Konstitution wurde noch dadurch sicher gestellt, daß er aus Benzylhydrobenzoin, toluolischer Phosgenlösung und Chinolin in fast quantitativer Ausbeute synthetisch gewonnen werden konnte[22]).



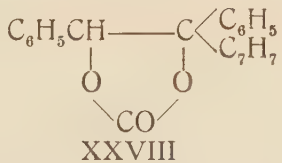
XXV



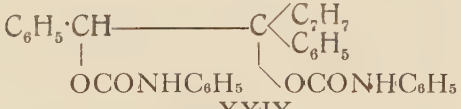
XXVI



XXVII



XXVIII



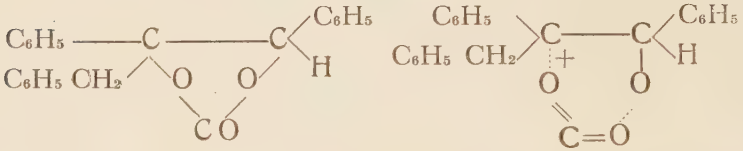
XXIX

[20]) Die vor ganz kurzer Zeit von Schenk (J. pr. (2) 134,215 (1932)) angestellten Ueberlegungen besagen nicht viel, da sie erstens wenig präzisiert gefaßt sind, zweitens keine Handhabe zu einer experimentellen Entscheidung bieten.

[21]) Es ist nach einer Angabe von Orechoff (B. 47,89 (1914)) nur schwer zugänglich, läßt sich aber nach noch unveröffentlichten Versuchen von Bergmann und Winter leicht gewinnen.

[22]) Solche cyclischen Kohlensäureester sind keineswegs neu;

Die Bildung dieser Verbindung läßt sich am einfachsten so erklären, daß die beiden Hydroxylgruppen in normaler Weise unter Urethanbildung reagieren (XXIX); das so entstandene Bis-phenylurethan zerfällt dann thermisch in den cyclischen Kohlensäureester (XXVIII) und Diphenylharnstoff[23]). Die Vermutung liegt nahe, daß ganz allgemein mit Phenylisocyanat der Reaktionsverlauf analog ist, nur daß gewöhnlich der cyclische Kohlensäureester sich nicht fassen läßt. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die sehr wahrscheinliche Umwandlung solcher Kohlensäureester besonders schön die T i f f e n e a u s c h e Formulierung der Pinakolinumlagerung über ein zweiwertiges Radikal zeigt, wie die Gegenüberstellung der beiden Formeln erkennen läßt[24]).



Von K o o p a l[25]) war festgestellt worden, daß sich die Pinakone des o-Chlor- und o-Brombenzophenon nur schwer umlagern lassen. Dasselbe ist von H a t t und B e a l e[26]) für

---

vgl. z. B. den Fall des gewöhnlichen Glykols, Nemirowsky J. pr. (II) 28,439 (1893).

[23]) Angesichts der Tatsache, daß solche trisubstituierten Glykole im allgemeinen (vgl. z. B. Orechoff Bl. (IV) 25, 109 (1919)); C. 1923 I, 1621; hingegen die Diacetatbildung des Hydrobenzoins und Isohydrobenzoins Beilstein Bd. VI Bln. 1923, S. 1004 ff.) nur mit der sekundären Alkoholgruppe Hydroxylreaktionen eingehen, kann man vielleicht annehmen, daß auch mit Phenylisocyanat nur das sekundäre Hydroxyl ein Phenylurethan bildet. Dieses zerfällt dann in den cyclischen Kohlensäureester und Anilin, das in bekannter Weise mit weiterem Phenylisocyanat Diphenylharnstoff bildet.

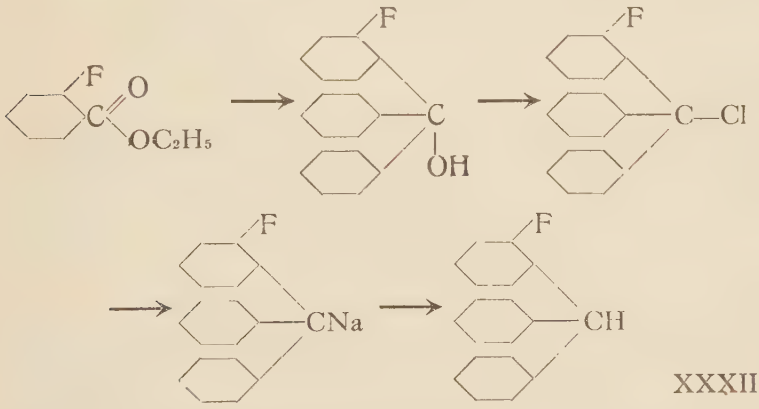
[24]) In seinem Buch „Grundlagen d. org. Chem." nimmt W. Hückel sehr mit Unrecht gegen die Tiffeneausche Formulierung Stellung. Man wird natürlich den oben formulierten Molekültorso nicht in dem Sinne als eine chem. Verbindung ansehen, daß man etwa Versuche zu seiner Isolierung unternähme.

[25]) R. 34,115 (1915).

[26]) Am. Soc. 54,2405 (1932).

die Pinakone des o-Methyl- und o-Methoxybenzophenons gezeigt worden[27]).

Es schien von Interesse, das bisher unbekannte Pinakon des o-Fluorbenzophenons zu untersuchen, weil ja bekanntlich Fluor in Folge seiner geringen Raumerfüllung nur eine geringe sterische Hinderung zu bewirken pflegt[28]). Ich habe festgestellt, daß das Pinakon des o-Fluorbenzophenons (XXXI) sich mit Acetylchlorid auch bei langem Kochen nicht, wohl aber mittels Eisessig und Jod umlagern läßt. Analoges haben übrigens auch H a t t und B e a l e bei ihren Versuchen gefunden[29]). Ich erhielt in sehr mäßiger Ausbeute ein Pinakolin, dessen Struktur ich in der üblichen Weise durch alkalische Spaltung und Isolierung des o-Fluortriphenylmethans (XXXII) als o-(Fluorphenyl-) — diphenyl-(o-Fluorbenzoyl)-methan (XXXIII) aufklärte. Wie bei den Versuchen von K o o p a l verläuft die Pinakolinumlagerung anscheinend einheitlich unter Wanderung des unsubstituierten Phenylrestes. Ich habe die Formel des o-Fluortriphenylmethans noch durch eine Synthese bewiesen, die gemäß nachstehendem Schema verlief:



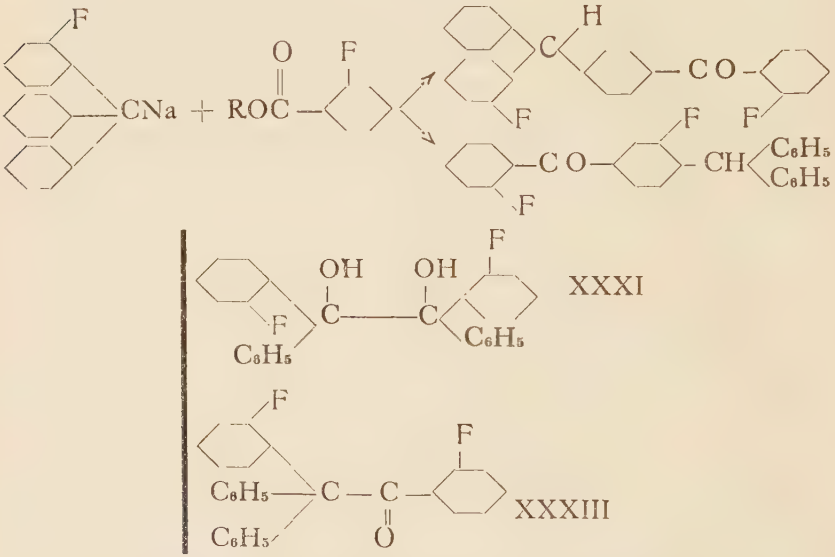
XXXII

[27]) Vgl. noch Hatt, Soc. 1929, 1625. Von Beale, Am. Soc. 52,3596 (1930), war fälschlich behauptet worden, daß die letztgenannten Pinakone überhaupt nicht umzulagern seien.

[28]) An Untersuchungen aus der letzten Zeit sind zu erwähnen die Arbeiten von Bergmann und Bondi, B. 64,1455 (1931) sowie von Willstädt B. 64,2688 (1931); vgl. auch noch weiter unten.

[29]) Da, wie weiter unten ausgeführt werden wird, die Disproportionierung von Pinakonen o-substituierter Benzophenone beson-

Weiter habe ich auch versucht, durch Einwirkung von o-Fluorbenzoesäureester auf o-Fluortriphenylmethylnatrium das durch Umlagerung von o-Fluorbenzophenonpinakon erhaltene Pinakolin (XXXIII) zu synthetisieren. Ich erhielt zwar eine prächtig kristallisierte Verbindung der erwarteten Zusammensetzung, die aber von dem Pinakolin verschieden war. Offensichtlich war Substitution nicht an dem zentralen C-Atom, sondern infolge einer Allylverschiebung in einer p-Stellung eingetreten, wie sie bei ähnlichen Reaktionen schon wiederholt beobachtet worden ist[30]).



Trotz dieses unbefriedigenden Resultats dürfte aber der Verlauf der Umlagerung des o-Fluorbenzophenonpinakons angesichts der oben geschilderten Versuche hinreichend geklärt sein. In diesem Zusammenhange verdient die Tatsache noch hervorgehoben zu werden, daß die Umsetzung von o-Fluorbenzoesäureester mit Phenylmagnesiumbromid praktisch aus-

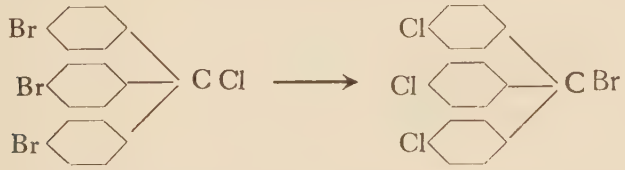
---

ders rasch verläuft, ihre Pinakolinumlagerung aber besonders langsam, ist zu folgern, daß eine Parallele zwischen diesen beiden typischen Reaktionen der Pinakone nicht besteht.

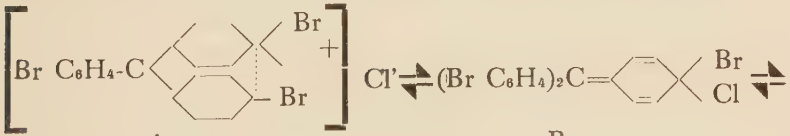
[30]) Vgl. Diss. H. A. Wolff, Berlin 1931 S. 14.

schließlich das o-Fluortriphenylcarbinol liefert, während die Ausbeute an Carbinol beim o-Chlor-o-Brom-o-Methyl-benzoesäureester nur 31 bzw. 5 und 23% beträgt — nebenher entstehen größere Mengen korrespondierenden Ketonpinakons[31]). Es zeigt sich hier besonders gut die geringe sterische Hinderungswirkung des Fluors, und es ist besonders interessant, daß sich ihm die OCH_3-Gruppe anschließt, die gleichfalls nicht zur Bildung eines Pinakons Veranlassung gibt[32]) — interessant deswegen, weil der Atomradius des Sauerstoffs und des Fluors, entsprechend ihrer Stellung im Periodischen System, etwa gleich sein dürfte[33]).

Im Zusammenhang mit meinen Versuchen über den Mechanismus der Pinakolinumlagerung bin ich noch einer anderen Anregung nachgegangen, die die letzten Arbeiten von Burawoy[34]) gaben. Dieser Autor erklärt die bekannte Umlagerung von Tri-p-bromtriphenylchlormethan in p-Chlor-p,p'-dibrom-triphenylbrommethan,

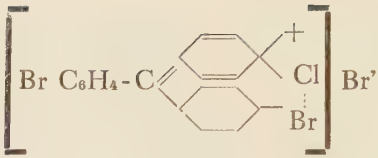


die sich nach Gomberg und Cone[35]) in flüssigem SO_2 vollzieht, so, daß das primär gebildete chinolide Salz A im Gleichgewicht steht mit dem chinoliden Pseudosalz B, das seinerseits sich entweder in A zurückverwandeln oder sich in das ihm isomere- echte-chinolide Salz C umformen kann.



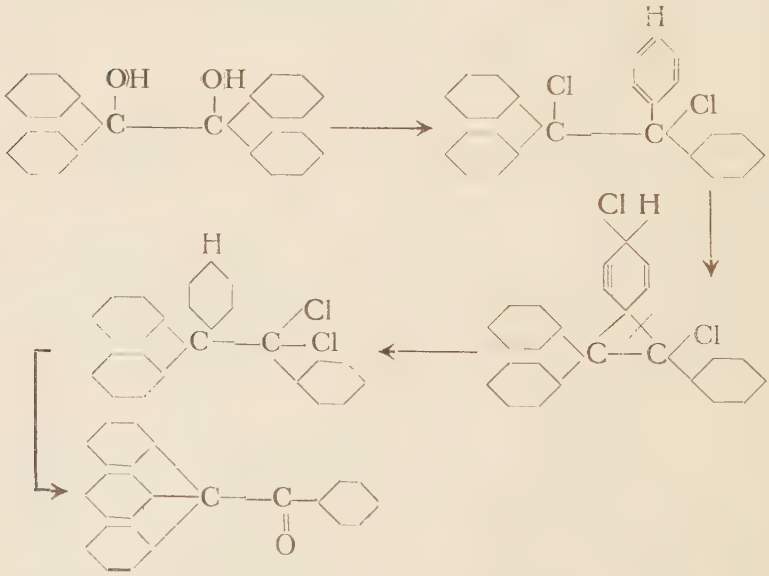
A B

[31]) Hatt, Soc. 1929 S. 1629.
[32]) Hatt l. c.; vgl. auch Baeyer und Villiger, B. 35,3025 (1902).
[33]) Infolge der Winklung am Sauerstoff geht die sterische Hinderung nicht von der ganzen OCH_3-gruppe, sondern praktisch nur vom Sauerstoffatom aus.
[34]) B. 64, 1645 (1931). B. 65, 1068 (1932).
[35]) B. 42, 406 (1909).



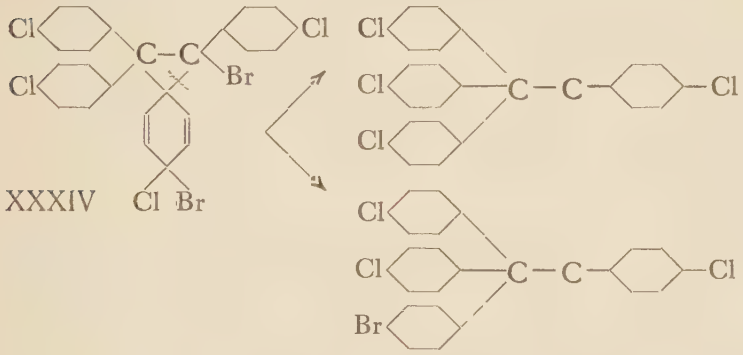
C

Ebenso soll die Umwandlung von α-Chlorchinolin mit Jodmethyl in α-Jodchinolin-chlormethylat[36]) und die analoge des α-Chlorpyridins[37]), sowie die Umwandlung von γ-Chlorpyridin in γ-Jodpyridin mit Jodwasserstoffsäure[38]) über chinolide Pseudosalze verlaufen[39]). Die Uebertragung einer solchen Auffassung auf die Umlagerung beispielsweise von Benzpinakon durch Salzsäure würde zu folgendem Schema führen:



[36]) Roser, A. 282,373 (1894).
[37]) O. Fischer, B. 32, 1297 (1899).
[38]) Haitinger und Lieben, M. (6) 319 (1885).
[39]) Bei p-substituierten Diazoniumsalzen sind ähnliche Umlagerungen gleichfalls bekannt (Hantzsch u. Hirsch, B. 39, 947 (1896);

Das wäre in gewissem Sinne eine Erneuerung der alten Erlenmeyerschen Auffassung der Pinakolinumlagerung[40]), allerdings in einer Form, gegen die die bekannten Argumente von Montagne[41]) nicht angeführt werden könnten. Eine Entscheidung für oder gegen eine solche neuartige Auffassung schien mir eben deswegen möglich, weil im Falle ihres Zutreffens analoge Effekte wie oben bei dem substituierten Triphenylmethanderivat notwendig gewesen wären, oder um es präziser auszudrücken: bei der Umlagerung des Tetra-p-chlorbenzpinakons mit Bromwasserstoff entsteht gemäß der Burawoy schen Formulierung ein Zwischenprodukt der Formel (XXXIV)



das im weiteren Verlauf der Reaktion sowohl ein Tetra-p-chlor- als auch ein Tri-p-chlor-mono-p-brom-benzpinakolin liefern müßte. Ich habe diese Versuche in der Weise ausgeführt, daß ich Tetra-p-chlor-benzpinakon mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Eisessig zuerst bei Zimmertemperatur dann in der Siedehitze behandelte und erstens das beim

---

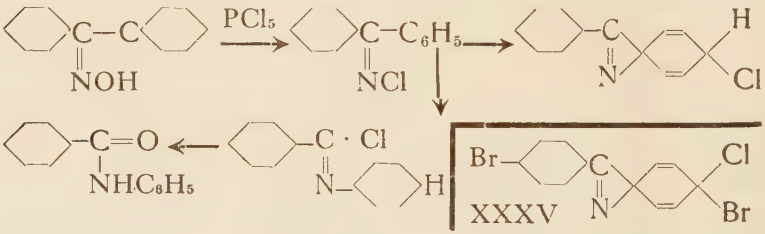
Hantzsch B. 30,2334 (1897); Hirsch B. 31,1253 (1898); vgl. noch B. 36,2069 (1903)). Die Umlagerung vollzieht sich, worauf Hantzsch und Reddelien in ihrem Buch „Die Diazoverbindungen" (Berlin 1921 S. 24) hinweisen nicht an den dissoziierten, sondern an den undissoziierten Molekülen. Während Brom gegen Chlor und Brom gegen Rhodan ausgetauscht werden, wechselt im Kern befindliches Jod nicht mit Chlor oder Rhodan, und umgekehrt kann Fluor nicht auf diesem Wege in den aromatischen Kern eingeführt werden.

[40]) B. 14,320 (1881).

[41]) R. 24,105 (1905); R. 25,413 (1906).

Erkalten ausfallende, zweitens das beim Eindampfen der Mutterlauge zu gewinnende Produkt isolierte, von anhaftendem Halogenwasserstoff durch gründliches Waschen mit Wasser quantitativ befreite und den Chlor- und Bromgehalt bestimmte[42]). Es ergab sich für das erste Produkt ein Chlorgehalt von 28,51% und ein Bromgehalt von 1,12%; für das zweite ein Chlorgehalt von 27,52% und ein Bromgehalt von 1,95%. Es ist also, wenn überhaupt, nur in sehr unbefriedigendem Ausmaße die erwünschte Reaktion eingetreten; übrigens zeigen schon die Schmelzpunkte der Produkte, daß nur ein etwas verunreinigtes Tetra-p-chlor-benzpinakolin vorliegen konnte.

Daß die Burawoysche Auffassung nicht geeignet ist, einen neuen Weg zum Verständnis der Umlagerungsreaktionen zu bahnen, ergaben auch Versuche, die ich in dem Fall der Beckmannschen Umlagerung angestellt habe. Auch hier ist an sich die Auffassung möglich, daß die Beckmannsche Umlagerung z. B. von Benzophenonoxim mit Phosphorpentachlorid folgendermaßen verläuft:



So wäre auch in diesem Falle die Folgerung zu ziehen, daß bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Oxim des p,p'-Dibrombenzophenons, die dann über eine Zwischenstufe (XXXV) verliefe, sowohl das p-Bromanilid als auch das p-Chloranilid der p-Brombenzoesäure entstehen müßte. Entsprechend den Angaben von Montagne[43]), die ich durch eine quantitative

[42]) Es wurde einerseits nach der Methode von Carius das Halogen in Halogensilber übergeführt, andererseits nach der üblichen Mikromethode das Halogen direkt freigesetzt und gewogen. Aus den beiden Bestimmungen läßt sich der Chlor- und der Bromgehalt ohne Schwierigkeit errechnen.

[43]) B. 51,1485 (1918).

Untersuchung ergänzte, findet jedoch ein Ersatz von Brom durch Chlor auch nicht spurenweise statt. Auch hier ergibt sich also, daß die Annahme von ionoiden Zwischenstufen bei Umlagerungsreaktionen zumindest nicht weiterführt, worauf übrigens ganz kürzlich Tiffeneau und J. Lévy[44]) hingewiesen haben. Es mag noch hervorgehoben werden, daß auch die Feststellung gegen eine solche Auffassung spricht, daß aus optisch aktiven Verbindungen bei Umlagerungsreaktionen optisch aktive Produkte erhalten werden können, insbesondere bei der Semipinakolinumlagerung und bei der Semipinakolindesamidierung[45]); denn durch noch unveröffentlichte Versuche von Bergmann und Szabo steht fest, daß positiv geladene Carboniumionen, besonders wenn sie aryl-substituiert sind, außerordentlich rasch racemisiert werden.

3. KAPITEL.

Ueber die Disproportionierung aromatischer Pinakone.

Als eine der interessantesten Reaktionen der aromatischen Pinakone kann ihr thermischer Zerfall in Keton und Hydrol bezeichnet werden; interessant schon deshalb, weil sich dieser Zerfall mit den Methoden der Molekulargewichtsbestimmung außerordentlich leicht kinetisch verfolgen läßt. Das haben Bergmann und Schuchardt in vorläufiger Weise bereits getan. Sie haben, was grundlegend ist, festgestellt, daß der Zerfall streng monomolekular verläuft und an Einzelergebnissen die folgenden mitgeteilt:

Aus der Geschwindigkeit des Benzpinakonzerfalls in siedendem Chlorbenzol (130°) und siedendem m-Xylol (137°) ergibt sich eine Aktivierungswärme des Zerfalls von 15,7 Cal. Erwartungsgemäß disproportioniert sich Xanthopinakon erheblich schneller als Benzpinakon, ebenso das Pinakon des Phenyl-naphtylketons. Als überraschend heben Bergmann und Schuchardt schließlich noch hervor, daß die Dis-

[44]) Bl. (4) 49,1708 (1931).

[45]) Mc. Kenzie B. 60,220 (1927); B. 62,273 (1929); Soc. 1926, 779 Bettzieche u. Ehrlich H. 160 (1926); Kanao u. Yaguchi C 1928 II,51. Bezüglich der Beckmannschen Umlagerung s. Jones u. Wallis, Am. Soc. 48,169 (1926).

proportionierung des o-Chlorbenzophenonpinakons außerordentlich schnell verläuft. Die von den genannten Autoren erhaltenen Zahlen, die sich sämtlich auf Atmosphärendruck beziehen, seien hier nochmals zusammengestellt — sie sind mit den dekadischen Logarithmen berechnet —:

Benzpinakon in m-Xylol:	0,00812
Benzpinakon in Chlorbenzol:	0,00580
Xanthopinakon in Toluol:	0,00183
o-Chlorbenzophenonpinakon in m-Xylol:	0,01314
Phenyl-α-naphtylketon-pinakon in m-Xylol	0,01181

Ich habe diese Versuche in größerem Maßstabe fortgesetzt und zu diesem Zwecke zunächst einmal die Apparatur verbessert. Nähere Angaben über die schließliche Anordnung und Ausführung der Messungen finden sich im experimentellen Teil. Hier sei nur erwähnt, daß nach Einbau eines automatischen Druckreglers die Möglichkeit gegeben war, erstens — auch bei lange sich hinziehenden Messungen — dauernd den Druck konstant zu halten und zweitens, bei verschiedenen Temperaturen im gleichen Lösungsmittel zu messen, was für die Bestimmung der Aktivierungswärme unumgänglich notwendig ist. Denn wie einige tastende Versuche gezeigt haben, hat das Lösungsmittel einen starken Einfluß auf die Konstanten. Um nur ein Beispiel herauszugreifen: p-Chlorbenzophenon-pinakon hat in m-Xylol bei 530 mm also 126° eine Geschwindigkeitskonstante von 0,00786, in Chlorbenzol bei 651 mm also 125° die Konstante 0,00297, oder was vielleicht die Sachlage noch besser beleuchtet: die Aktivierungswärme des Zerfalls von Benzpinakon besitzt nach meinen Messungen in m-Xylol den fast unverständlich hohen Wert 67,3 Cal., während ich in Phenetol 21,9 Cal. gefunden habe. Ebenso ist die Aktivierungswärme des Zerfalls von p-Chlorbenzophenon-pinakon in m-Xylol 17,8 Cal., in Phenetol 49,1 Cal.

Wie ist nun diese Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu erklären? Daß auch bei monomolekularen Reaktionen die Geschwindigkeit mit dem Lösungsmittel variiert, ist längst bekannt und erst kürzlich von M. Magat[46]) betont worden. Man hat anzunehmen, daß sich um die gelösten Mole-

[46]) Z. Elektrochemie 38,619 (1932).

küle Schwärme von Lösungsmittelmolekülen ausbilden[47]), deren Wirksamkeit mit der Zahl der Moleküle im Schwarm und mit der Energie der Kopplung zunimmt. Von Magat ist folgende „Wirksamkeitsreihe" aufgestellt worden: Hexan, Aether, Chlorbenzol, Aceton, Alkohol, Nitrobenzol. Die Wirksamkeit besteht mitunter in einer Hemmung der Reaktion[48]) manchmal in einer Beschleunigung. Am besten werden die bei meinen Versuchen vorliegenden Verhältnisse wohl durch die Vorstellung von Polanyi und Wigner[49]) verständlich, daß die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen in Lösung bestimmt wird durch die Wahrscheinlichkeit der Anhäufung der im Molekül vorhandenen Energie auf einen bestimmten Freiheitsgrad, bei meinen Versuchen also auf die Schwingung der Molekülhälften gegeneinander längs der zentralen Aethanbildung.

Daß gerade bei solchen Radikaldissoziationen, wie sie fraglos die erste Stufe der betrachteten Disproportionierungsreaktionen darstellen, das Lösungsmittel eine Rolle spielt, ist schon auf Grund der Tatsache zu erwarten, daß die freien Radikale außerordentlich zur Solvatbildung neigen[50]), sodaß das Triphenylmethyl nach den Untersuchungen von Ziegler[51]) in Lösung gar kein freies Radikal ist, sondern nach der Bildung eine Stabilisierung entsprechend einer Energie von 2 Cal. erfährt.

Für die von mir angestrebte Vergleichung der Disproportionierungsgeschwindigkeit verschiedener Pinakone war es daher nötig, alle Messungen in einem und demselben Lösungsmittel anzustellen. Ich wählte nach zahlreichen, unbefriedigenden Versuchen das Phenetol, das erstens leicht zu reinigen ist, zweitens vor den zunächst vielleicht näher liegenden aromatischen Kohlenwasserstoffen ähnlicher Siedetemperatur den Vorzug besitzt, daß es als Dipolsubstanz von sich aus eine Reaktion so weit katalysiert, daß die katalytische Wirkung eventuell nie ganz vermeidbarer Verunreinigungen daneben nicht in Betracht kommt, eine Ueberlegung,

[47]) Ornstein, Z. Krist.-Mineralogie 79,90 (1931).
[48]) Drechsler, Z. Elektrochemie 34,320 (1928).
[49]) Z. physikal. Ch. 139,439 (1928).
[50]) s. das Buch von Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1914 S. 50; vgl. auch Ziegler und Ditzel, A. 473,194 u. zw. 208 (1929).
[51]) A. 473,163 (1929); A. 479,277 (1930).

wie sie in jüngster Zeit Ingold[52]) dazu geführt hat, die Kinetik von Bromadditionen an Doppelbindungen nicht mehr in Tetrachlorkohlenstoff, sondern in der Dipolflüssigkeit Methylenchlorid zu untersuchen. In der Tat hat sich Phenetol durchweg gut bewährt, vor allem was die Reproduzierbarkeit der Messungen anlangt, mit einer Ausnahme: die Methoxyverbindungen zeigen fast durchweg anormale und theoretisch nicht recht verständliche Erscheinungen, z. B. die, daß der Siedepunkt des Lösungsmittels nach dem Einwerfen der Substanz nur auffallend langsam stieg; ja beim Pinakon des o-Methoxy-benzophenons erreichte das Thermometer bei zahlreichen Messungen niemals auch nur den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels. Inwieweit bei diesen geheimnisvollen Effekten die Tatsache wesentlich ist, daß Lösungsmittel und gelöste Substanz Alkoxylgruppen enthalten, vermag ich nicht zu entscheiden.

Bei meinen Messungen habe ich zunächst das Pinakon des Xanthons von neuem untersucht und dabei aus den Konstanten bei 375 mm, also 144,3°, $k_1 = 0{,}01107$ und den Konstanten bei 450 mm, also 150,3°, $k_2 = 0{,}01685$ die Aktivierungswärme $U = 24{,}5$ Cal. berechnet. Sie ist also innerhalb der Fehlergrenze gleich der des Benzpinakons. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, daß das Diphenyl-dioxy-dihydrophenantren (XII) auch unter energischen Bedingungen keine Disproportionierung erlitt. Offensichtlich ist die Belastung der hier einem Ring angehörigen zentralen Aethanbindung durch die Phenylengruppen zu gering, so wie das Diphenyl-dibiphenylenäthan praktisch nicht in freie Radikale zerfällt[53]). Vor allen Dingen habe ich jedoch bei meinen Messungen das Augenmerk auf die Frage gerichtet, wie das Verhalten des Benzpinakons durch Substituenten beeinflußt wird. Das schien mir um so interessanter, da es wohl nur wenige Fälle gibt[54]), in denen der Einfluß der Substituenten so exakt feststellbar ist wie hier; im allgemeinen liegt nur spärliches und vor allem nur qualitatives Material vor. Ueber die Darstellung der Ketone und Pinakone ist das Wesent-

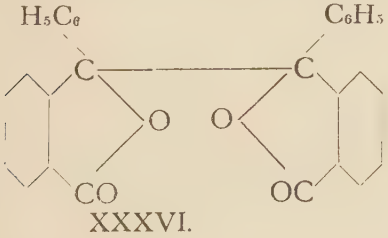
[52]) Soc. 1931, 2354.

[53]) Vgl. Schlenk, Herzenstein und Weickel, B. 43,1754 (1910); vgl. auch die schwierige Umlagerung des Diphenyl-acenaphtylenglykols (IX), die Wittig, Leo und Wiemer l. c. beobachtet haben.

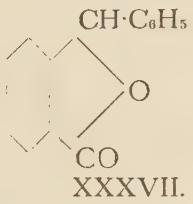
[54]) Delivier, R. 41, 301, 646 (1922); R. 42, 516, 775 (1923); R. 45, 296, 452, 710, (1926); R. 46, 516 (1927).

liche im experimentellen Teil gesagt. Es wurden für die Gewinnung der ersten ausschließlich Methoden verwendet, die Sicherheit für ein reines, definiertes Produkt boten; für die Reduktion wurde entweder die Gombergsche Methode oder aber Zink und Eisessig benutzt. Nur für die Reduktion des p-p'-Dimethotybenzophenonpinakons erwies es sich notwendig, als Reduktionsmittel Aluminiumamalgan zu verwenden. In einigen Fällen konnten die Diastereomerenpaare des Pinakons, die bisher unbekannt waren, isoliert werden, im Fall des p-Isopropylbenzophenon-pinakons sogar in etwa gleicher Menge. Hier konnte die interessante Tatsache festgestellt werden, daß — innerhalb der Fehlergrenzen — die Disproportionierungsgeschwindigkeit der Diastereomeren gleich ist. Das kann übrigens darauf beruhen, daß der Disproportionierung in dem einen Falle eine schnelle Umwandlung in das andere Isomere vorausgeht, wie dies Bergmann und Schuchardt am Beispiel des o-Chlorbenzophenon-pinakons festgestellt haben.

Leider mißlangen mir alle Versuche, Benzpinakone herzustellen, die Carbomethoxygruppen enthielten, was deswegen interessant gewesen wäre, weil so auch der Einfluß eines m-dirigierenden Substituenten hätte geprüft werden können. (Alle von mir untersuchten Substituenten (F, Cl, Br, CH_3, Isopropyl, OCH_3) sind o-dirigierend.) Beim Versuch, o-Benzoylbenzoesäuremethylester nach Gomberg zu reduzieren, trat keine Reaktion ein. Bei der Einwirkung von Zink und Eisessig gelang es wohl, die Reduktion teilweise zur Pinakonstufe — teilweise sogar bis zur Hydrolstufe — zu treiben. Leider ließ sich in keinem der beiden Fälle die Verseifung der Estergruppe trotz der angewandten milden Bedingungen vermeiden, sodaß nur die entsprechenden Lactone, die übrigens beide schon bekannt waren, isoliert werden konnten[55]). (XXXVI) (XXXVII).

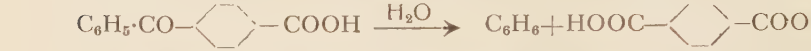


XXXVI.



XXXVII.

Auch der Versuch, p-Benzoylbenzoesäureester mit Aluminiumamalgam zur Pinakonstufe zu reduzieren, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Unter Bedingungen, unter denen noch ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert blieb, entstand Benzhydrol-p-carbonsäure und Diphenylmethan-p-carbonsäure; außerdem aber in besonders überraschender Reaktion Terephtalsäure, offenbar nach dem Schema[55]):



In folgendem werden zunächst die von mir bei 375 mm, d. h. 144,3° gemessenen Geschwindigkeitskonstanten diskutiert, dann die zugehörigen Aktivierungswärmen.

(Tabelle nebenstehend).

Wenn wir die verschiedenen mono-halogenierten Pinakone vergleichen, so ergeben sich folgende merkwürdige, und wie ich zugeben muß, zunächst nicht ganz durchsichtige Folgerungen: bei den p-substituierten Verbindungen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Fluor- zur Brom- und Chlorverbindung, die etwa gleiche Geschwindigkeiten besitzen. Von den m-Verbindungen hat die Bromverbindung die größte, die Fluor- und Chlorverbindung etwa die gleiche Geschwindigkeit. Bei den o-Verbindungen ist die Reihenfolge o-Fluor < o-Chlor < o-Brom. sodaß also ortho und para sich ähneln, während bei den m-Verbindungen die Reihenfolge umgekehrt zu sein scheint. Vergleichen wir andererseits die Fluorverbindungen, so ergibt sich die Reihenfolge $p < m < o$. Bei den Chlorverbindungen ist es wohl ebenso, jedoch sind hier para- und meta-Körper fast gleich, und bei den Bromverbindungen hat sich das Verhältnis von para- und meta-Isomeren bereits umgekehrt. Bei den drei Pinakonen der Monomethylbenzophenone haben wir dieselbe Reihenfolge wie bei den drei Fluorverbindungen nämlich $p < m < o$, und auch die absolute Größe der Geschwindigkeitskonstanten ist bei den para-Verbindungen und meta-Verbindungen etwa die gleiche wie bei

[55]) Diese Reaktion ist zu vergleichen mit der Spaltung aromatischer Ketone mit Natriumamid, wie sie von Schönberg, A. 436, 205 (1924); B. 58, 580 (1925) eingehend untersucht worden ist.

I. Tabelle.

Zusammenstellung der gemessenen Konstanten und ihrer Mittelwerte:

Pinakon vom Benzophenon	para		meta		ortho	
	gemessen	Mittel	gemessen	Mittel	gemessen	Mittel
Fluor	0,00642	0,00587	0,00847	0,00997	0,01117	0,01178
	0,00532		0,01147		0,01240	
Chlor	0,00930		0,01195		0,02845	
				0,00976		0,03628
	0,00929	0,01055	0,007579		0,04411	
	0,01306					
Brom	0,00775		0,00668		0,04493	
				0,00612		0,04657
	0,01111	0,01072	0,00556		0,04822	
	0,01332					
Methyl	0,00590		0,01132		unmeßb.	schnell
		0,00592		0,01214		
	0,00593		0,01296			
Dimethyl	0,00634					
		0,00706				
	0,00778					
Methoxy	0,00158		0,00626		unmeßb.	langs.
		0,00188		0,00647		
	0,00218		0,00668			
Dimethoxy	0,00504				unmeßb.	schnell
		0,00702				
	0,00910					
p-Isoprpyl Schmp.178°	0,01733					
p-Ip.(159°)	0,02298					
Xanthon	0,01124					
		0,01107				
	0,01090					

den entsprechenden Fluorverbindungen, sodaß man wohl zu der Annahme geführt werden könnte, daß Gruppen von gleichem Molekulargewicht auch annähernd gleiche Wirkung auf die Dissoziationsgeschwindigkeit der Aethanbindung besitzen[56]). Daß dies nicht der Fall ist, zeigt der Vergleich der beiden ortho-Verbindungen: das Pinakon des o-Methylbenzophenons disproportioniert sich erheblich schneller als das des o-Fluorbenzophenons. Von Interesse ist, daß die p-Isopropylgruppe eine erheblich stärkere Disproportionierungsgeschwindigkeit erzeugt als paraständiges Methyl. Die Methoxyverbindungen zeichnen sich durchweg durch sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeiten aus. Während die meta-Verbindung noch etwa so rasch disproportioniert wie die m-Bromverbindung wirkt ein paraständiges und ganz besonders ein orthoständiges Methoxyl auffallend verlangsamend, sodaß zweifellos ein prinzipieller Unterschied in der Wirkung der positiven Methoxyl- und der anderen Gruppen besteht.

Ich habe weiterhin die Frage untersucht, wie die Einführung zweier gleicher Substituenten in das Molekül des Benzpinakons die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt. Das Pinakon des p-p'-Dimethylbenzophenons dissoziiert schneller als das der p-Monomethylverbindung. Dasselbe ergibt sich in noch ausgeprägterem Maße für die Pinakone von p-Methoxy- und p-p'-Dimethoxybenzophenon. Sehr überraschend ist die unmeßbar große Disproportionierungsgeschwindigkeit des Tetra-o-methoxybenzpinakons angesichts der Tatsache, daß o-Methoxybenzophenon-pinakon praktisch überhaupt nicht dissoziiert. Auf diesen besonders undurchsichtigen Fall wurde weiter oben schon eingegangen. Die Vermutung ist vielleicht nicht von der Hand zu weisen, daß hier die Konfiguration des untersuchten, ja in zwei diastereomeren Formen existenzfähigen p-Methoxybenzophenon-pinakons von wesentlichem Einfluß ist. Doch läßt sich wie gesagt hier ein einigermaßen endgültiges Urteil nicht fällen.

---

[56]) Es mag daran erinnert werden, daß eine sterische Hinderung von Viktor Meyer ursprünglich als proportional dem Atomgewicht angenommen worden ist. Es hat sich aber bekanntlich bald herausgestellt, insbesondere durch Untersuchungen der 2-Fluor-6-nitrobenzoesäure und der Mesytilencarbonsäure, daß dieser Auffassung keine Berechtigung zukommt; vgl. B. 29, 838 (1896) u. B. 27,510 (1894).

In der nachstehenden Tabelle II sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der von mir bei 375 mm d. h. 144,3° untersuchten symmetrischen, disubstituierten Benzpinakone nochmals zusammengestellt und zwar nur die Mittelwerte nach ihrer Größe geordnet.

II. Tabelle.

»benzophenon« pinakon	Mittelwerte der Ceschwindigkeits« konstanten	Dissoziationskonstanten der entsprcehenden Säuren	
p-Methoxy	0,00188	Anissäure:	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$
p-Fluor	0,00587	p-F-benzoesr.:	$9{,}1 \cdot 10^{-5}$
p-Methyl	0,00592	p-Toluylsr.:	$4{,}33 \cdot 10^{-5}$
m-Brom	0,00612	m-Brobenzoesr.:	$1{,}37 \cdot 10^{-4}$
m-Methoxy	0,00702	m-OH- „	$8{,}7 \cdot 10^{-5}$
m-Chlor	0,00976	m-Cl- „	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$
m-Fluor	0,00997	m-F- „	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
p-Chlor	0,01055	p-Cl- „	$9{,}3 \cdot 10^{-5}$
p-Brom	0,01072		
o-Fluor	0,01178	o-F- „	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$
m-Methyl	0,01214	m-Toluylsr.	$5{,}32 \cdot 10^{-5}$
p-Isopropyl Schmp. 178	0,01733	Cuminsr.:	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$
o-Chlor	0,03628	o-Cl-benzoesr.:	$1{,}32 \cdot 10^{-3}$
o-Brom	0,04657	o-Br- „	$1{,}45 \cdot 10^{-3}$

Ich habe nun versucht, andere Konstanten monosubstituierter Benzolderivate bezüglich der Reihenfolge in der obigen Tabelle zu vergleichen, so z.B. die elektrolytischen Dissoziationskonstanten bei 25°, deren Werte ich dem Sammelwerk von Landolt-Börnstein entnommen habe, und die ich in der obigen Tabelle in der letzten Spalte angeordnet habe, sodaß also z. B. neben der Disproportionierungsgeschwindigkeit des m-Methylbenzophenon-pinakons die Dissoziationskonstante der m-Toluylsäure steht. Obwohl zweifellos gewisse Parallelen vorhanden sind, kann von einer durchgehenden Aehnlichkeit nicht die Rede sein, und das Gleiche gilt für eine Reihe anderer Konstanten, die der Kürze halber hier nicht angeführt werden sollen. Von besonderem Interesse wäre der Vergleich meiner Konstanten mit entsprechenden

Werten bei den Hexaaryläthanen, die allerdings bisher in keinem Falle, außer dem des Hexaphenyläthans selbst, bekannt sind. Es unterliegt keinem Zweifel, daß in diesem Falle eine weitgehende Aehnlichkeit vorhanden sein wird.

Für die Berechnung der Aktivierungswärmen der Disproportionierung ist es nötig, ihre Geschwindigkeit noch bei einer anderen Temperatur bzw. anderem Druck zu messen. Das geschah in den meisten Fällen bei 450 mm d. h. 150,3°, bei den o-Halogen- und den o-Methylverbindungen bei 285 mm d. h. 136,8°.

III. Tabelle.

(85mm d. h. 136,8°)

Pinakon vom Benzophenon	gemessen	Mittel
o-Chlor	0,01937 0,02035	0,01986
o-Brom	0,02142 0,01722	0,01932
o-Methyl	0,2246	
o-Aethyl	0,2419	

(Tabelle nebenstehend).

Bei 450mm zeigt der Vergleich der Pinakone der p-halogenierten Ketone die Reihenfolge p-Fluor<p-Chlor und p-Brom, die etwa gleich sind; die m-Fluorverbindung hat eine etwas kleinere Geschwindigkeit als die m-Chlorverbindung, während die Zerfallskonstante der m-Brom- fast gleich ist der m-Fluorverbindung. Für die beiden Chlorverbindungen unter sich gilt p etwas größer als m, bei Brom ist die Ungleichheit ausgeprägter; für Fluor gilt p<m<o. Im großen und ganzen ist zu sagen, daß die relative Stellung der symmetrischen dihalogenierten Pinakone dieselbe geblieben ist wie bei 375mm. Das Gleiche gilt für die Pinakone der Methyl- und der Methoxybenzophenone. Auch hier bleibt die Beziehung p<m in beiden Fällen erhalten, aber während wie bei 375mm

IV. Tabelle.

(450mm d. h. 150,3°)

Zusammenstellung der gemessenen Konstanten und ihrer Mittelwerte:

Pinakon vom Benzophenon	para		meta		ortho	
	gemessen	Mittel	gemessen	Mittel	gemessen	Mittel
Fluor	0,01466 0,01427	0,01446	0,01542 0,01618	0,01580	0,02315 0,01944	0,02130
Chlor	0,02334 0,02553	0,02443	0,02190 0,01648	0,01919		
Brom	0,02775 0,02267	0,02521	0,01164 0,01722	0,01443		
Methyl	0,01125 0,00856	0,00990	0,02277 0,01844	0,02060		
Dimethyl	0,01480 0,01374	0,01427				
Methoxy	0,00425 0,00419	0,00422	0,01354 0,00800	0,01077		
Dimethoxy	0,01639 0,01004	0,01322				
p-Isopropyl Schmp. 178°	0,03222 0,02925	0,03073				
Xanthon	0,01979 0,01392	0,01685				
Benzpinakon	0,02414	0,02414	0,03670 0,02799 (515mm d. h. 155°)	0,03234	0,04848 0,04599 (611mm d. h. 161,5°)	0,04724

so auch jetzt die m-Methoxyverbindung der m- Bromverbindung in ihrer Disproportionierungsgeschwindigkeit sehr ähnlich ist, sind die Unterschiede zwischen den Methyl- und den Fluorverbindungen ganz erheblich geworden. Bezüglich der tetrasubstituierten Verbindungen ist zu sagen, daß ihre Disproportionierungsgeschwindigkeit wieder erheblich größer ist als die der symmetrisch disubstituierten, jedoch ist, besonders bei den Methylkörpern der Unterschied bedeutend ausgeprägter als bei dem niederen Druck. Endlich ist zu betonen, daß die Pinakone des o-Chlor- und o-Brombenzophenons bei 285mm (Tabelle III) d. h. bei 136,8° fast identische Disproportionierungsgeschwindigkeiten besitzen, 0,01986 bzw. 0,01932, sodaß sie einander in ihrem Verhalten noch näher kommen als dies bei 375mm schon der Fall war. Bei dieser relativ niedrigen Temperatur war es auch möglich, das Pinakon des o-Methylbenzophenons zu messen. Es nimmt unter allen o-substituierten Pinakonen eine Sonderstellung ein wegen der enormen Größe seiner Reaktionskonstante (0,2246). Es muß als sehr überraschend bezeichnet werden, daß gerade die Methylgruppe trotz ihres wenig ausgeprägten Charakters eine solch enorme Wirkung besitzt. Ich habe übrigens hier zum Vergleich das Pinakon des o-Aethylbenzophenons herangezogen, das gelegentlich anderer Versuche in unserem Laboratorium bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf o-Aethylbenzoesäureester erhalten worden war. Auch diese Verbindung zeigte eine abnorm große Geschwindigkeitskonstante, die möglicherweise sogar die des o-Methylbenzophenon-pinakons übertrifft (0,2419); allerdings verläuft die Disproportionierung so rasch, daß der Unterschied zwischen den beiden Konstanten nicht mit Sicherheit als reell bezeichnet werden kann. In der folgenden Tabelle V sind nun die Aktivierungswärmen, die sich aus meinen Messungen ergeben der Größe nach zusammengestellt.

Tabelle V.

Benzpinakon		21,9 Cal
Xanthon		24,5 „
m-Fluor-	benzophenonpinakon	26,9 „
o-Chlor	„	27,3 „
m-Methoxy	„	29,8 „

p-Methyl	„	30,1 „
p-Methyl	„	30,9 „
p-Isopropyl	„	33,5 „
Schmp. 178°		
o-Fluor	„	34,7 „
p-p'-Dimethoxy	„	37,4 „
m-Chlor	„	39,5 „
o-Brom	„	36,8 „
p-p'-Dimethyl-	„	41,1 „
p-Methoxy	„	47,3 „
p-Chlor	„	49,1 „
p-Brom	„	50,0 „
m-Brom	„	50,2 „
p-Fluor	„	52,7 „

Die Messungen führen zu dem überraschenden Ergebnis, das alle Substituenten des Benzpinakons die Disproportionierung erschweren, d. h. die Bindung verfestigen. Wenn wir also den oben skizzierten Anschauungen von Polanyi und Wigner uns anschließen, so bedeutet das, daß die Schwingungen der Molekülhälften in Richtung der C-C-bindung erschwert sind. Man könnte versucht sein, — insbesondere angesichts der Tatsache, daß die Aktivierungswärmen größenordnungsmäßig nicht sehr verschieden sind, — den beobachteten Effekt darauf zurückzuführen, daß einfach das Trägheitsmoment der schwingenden Molekülhälften vergrößert ist. Aehnlich hat Rich. Kuhn[57]) die auf den ersten Blick überraschende Tatsache zu deuten versucht, daß die 6-Nitrodiphensäure viel leichter racemisiert, also viel leichter zur Schwingung angeregt werden kann, als ihr 4,4'-Dinitroderivat, das naturgemäß ein größeres Trägheitsmoment besitzt. Wie weit diese Vorstellung berechtigt ist und wie weit sie insbesondere ausreicht, den gesamten beobachteten Effekt zu erklären, kann noch nicht entschieden werden. Fest steht aber, daß hier zum ersten Male präzise Aussagen über den Einfluß von Substituenten auf die Festigkeit von Bindungen gemacht worden sind, Aussagen, die dazu einladen, das Gleiche in anderen Verbindungsklassen zu untersuchen, um so vielleicht dem alten Problem näher zu kommen, wie Substituenten den

[57]) A. 455,272 (1927); A. 458,221 (1927).

Benzolkern beeinflussen. Die Aufklärung würde sicherlich auch die Lösung des Problems bringen, das trotz aller darauf verwandten Mühe das — ungelöste — Zentralproblem der ganzen aromatischen Chemie ist, nämlich der Deutung der Substitutionsgesetzmäßigkeiten.

Experimenteller Teil.

I. KAPITEL.

Ueber den Mechanismus der Gombergschen Pinakonsynthese.

Quantitative Bestimmung des Verhältnisses Mg : J_2 in einer Gombergschen Lösung.

Zu einer aus 2,5 Mg in 17 ccm Aether und 25 ccm Benzol bereiteten Lösung wurden unter Abkühlung im Schlenkrohr 7 g Jod in Portionen gegeben. Die Lösung wurde mit einem Ueberschuß von Aether-Benzol versetzt und unter Stickstoff sorgfältig vom überschüssigen Magnesium filtriert. Ein Teil des klaren Filtrats wurde in Wasser gegossen und die Lösung nach Abdunsten des Aether-Benzolgemisches auf 500 ccm aufgefüllt (A). Die restliche Lösung wurde im Schlenkrohr mit 5 g Benzophenon versetzt; hierbei trat keine Färbung auf sondern Ausscheidung eines kristallierten Körpers, der nach eintägigem Schütteln wieder unter Stickstoff abfiltriert wurde. (B).

A) 50 ccm Lösung verbrauchten 14,1; 14,1 ccm n/10-Ag NO_3, enthielten also 179,0 mg Jod.

100 ccm Lösung ergaben 447,8 mg Magnesiumoxychinolat, enthielten also 34,8 mg Magnesium.

$$Mg : J = 1 : 2$$

B) Die gelbe Verbindung schmolz bei 187—190° zu einer klaren Flüssigkeit. 1,0911 g lieferten beim Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser 0,5356 g Benzophenon, das durch Ausäthern und Abdunsten isoliert wurde.

100 ccm des auf 1 Liter aufgefüllten wässrigen Filtrat verbrauchten 2,55; 2,55 ccm n/10-$AgNO_3$, enthielten also 32,37 mg Jod.

100 ccm lieferten 80,9 mg Magnesiumoxychinolat, enthielten 6,30 mg Magnesium.

Benzophenon : Mg : J : Aether = 2,3 : 1 : 2,03 : 2,16
$\sim$ 2 : 1 : 2 : 2

Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf 1,1-Diphenyl-2,2-di-p-tolyl-glykol (VIII).

Das Glykol wurde nach der Vorschrift von Bachmann[58]) durch Grignardierung von 7,4 g Benzilsäuremethylester[59]) mit 20,9 g p-Tolylmagnesiumbromid und 3 g Magnesium erhalten. Der Ansatz wurde nach Beendigung der Reaktion 20 Std. gekocht und dann am nächsten Tage mit Eis und Salmiak zersetzt, die Aetherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb ein gelbes Oel, das nach kurzem Stehen zu blaßgelben Kristallen erstarrte. Diese wurden mit Petroläther und wenig Aceton von den öligen Nebenprodukten befreit. Das Rohprodukt gab in benzolischer Lösung bei der Pinakonprobe mit Natriumäthylat eine sattgrüne Farbreaktion. Aus Alkohol, dann aus Benzin schöne gelbliche Drusen vom Schmp. 159—161°. Ausbeute 1,3 g.

Zur Grignarlösung aus 0,4 g Magnesium und 1,7 g Aethylbromid, die nach beendeter Reaktion unter Stickstoff sorgfältig vom überschüssigen Magnesium abfiltriert worden war, wurden 1,2 g Glykol gegeben[60]). Es trat heftige Aethanentwicklung auf, an der Einfallsstelle wurde die Flüssigkeit vorübergehend schwach rosa, und es fiel ein farbloser, flockiger Niederschlag aus. Am nächsten Tage wurde in üblicher Weise mit Eis und Salmiak zersetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein kristallisierter Rückstand, der nach dem Anreiben mit Petroläther durch Schmelzpunkt und Mischprobe als reines Ausgangsmaterial erwiesen wurde. Ausbeute 1,1 g.

Diphenyl-acenaphtenglykol (IX).

Zu einer Grignardlösung aus 3 g Magnesium und 17 g Brombenzol, die nach dreitägigem Stehen im Stickstoffrohr von überschüssigem Magnesium abfiltriert wurde, wurden 3 g

[58]) l. c.
[59]) Diss. Hillemann, Berlin 1931.
[60]) Vgl. Bachmann l. c.

Naphtalsäureanhydrid gegeben. Da eine Lösung nach zweitägigem Schütteln nicht reagiert hatte, wurde sie im Schmidlinkolben — wieder unter Stickstoff — 3 Std. gekocht. Nach beendeter Reaktion wurde sie von unverbrauchtem Säureanhydrid dekantiert, mit verdünnter Essigsäure zersetzt, die Aetherlösung entsäuert, getrocknet und abgedampft. Der ölige Rückstand erstarrte nach dem Anreiben mit Benzol. Ausbeute 1,8 g, Schmp. 155—156°.

Beim Umkristallisieren aus Benzin-Benzol im Dewarschen Gefäß schieden sich zwei verschiedene Kristallformen aus:

1. diamantglänzende, gelbliche, derbe Prismen;

2. farblose Nadeln, die auf Grund der Tatsache, daß sie viel lockerer an der Gefäßwand saßen, durch vorsichtiges Berühren mit einem Glasstab abgelöst werden konnten. Sie wurden vorsichtig abgesaugt und von restlichen Prismen mechanisch getrennt.

Beide Anteile schmolzen gleich und lieferten bei neuerlichem Umkristallisieren die gleichen glitzernden Nadeln vom Schmp. 157—58°. Ausbeute 0,5 g.

1,8-Dibenzoylnaphtalin (X).

Dieser Körper wurde durch Oxydation von Diphenylacenaphtylenglykol (IX) mit Chromsäure[61]) dargestellt. Aus 25 g Glykol[62]) wurden 23 g Dibenzoylnaphtalin erhalten. Schmp. 185—187°.

Reduktion von 1,8-Dibenzoylnaphtalin mit Magnesium und Jod.

9,3 g 1,8-Dibenzoylnaphtalin wurden nach der Vorschrift von Bachmann[63]) mit einer Lösung von 10 g Jod und 5 g Magnesium in 75 ccm Aether und 150 ccm Benzol reduziert. Nach 3-stündigem Kochen und der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein Oel, das nach dem Anreiben mit Benzin erstarrte. 3,5 g Rohprodukt vom Schmp. 147—150°. Aus Benzin-Benzol wurde im Dewarschen Gefäß ein Gemisch der gelblichen, derben Kristalle des Ausgangsmaterials und der feinen weißen Nadeln des oben beschriebenen Diphenylacenaphtylenglykols erhalten, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wer-

[61]) A. 369, 201 (1909).
[62]) Wittig, Leo und Wiemer l. c.
[63]) Am. Soc. 54, 1970 (1932).

den konnten. Die Ausbeute an erstem betrug 0,5 g, die an letztem 2,3 g.

II. KAPITEL.

Ueber den Mechanismus der Pinakolinumlagerung.

Versuche mit Diphenyl-dioxy-dihydrochrysen. (XIII).

Das Ausgangsmaterial wurde nach Cook u. Galley[64]) durch Grignardierung von Chrysenchinon (3,9 g) dargestellt. Letztes war nach Graebe und Königsberger gewonnen. Der Diol wurde zunächst als Schmiere erhalten, die mit Alkohol und wenig Aceton bei 0° kristallisiert wurde. Nach dem Auskochen mit alkalischem Hydrosulfit (zur Entfernung von etwa unverändertem Chinon) wurde aus Propylalkohol umkristallisiert. 2,9 g gelbe Nadeln Schmp. 218—220°.

Auch die Pinakolinumlagerung wurde nach der Vorschrift der englischen Autoren ausgeführt. Das Pinakolin (1,2 g aus 2 g Diol) kristallisiert aus Amylalkohol dimorph in derben Prismen und dünnen Nadeln vom gleichen Schmp. (215—216°).

Zu einer aus 0,6 g Magnesium und 2,6 ccm Brombenzol bereiteten Grignardlösung wurden 1,1 g des fraglichen Pinakolins gegeben und 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur im Schlenkrohr unter Stickstoff geschüttelt. Nach der Zersetzung mit Eis und Schwefelsäure und der üblichen Aufarbeitung wurde das Ausgangsmaterial zurückgehalten. Auch als ein gleicher Ansatz 14 Std. gekocht wurde, war nur Ausgangsmaterial zu fassen.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Pinakone.

2 g Fluorenonpinakon[65]) wurden mit 1,5 g Phenylisocyanat 20 Std. im Bombenrohr auf 120—130° erhitzt. Die kristalldurchsetzte Schmiere ließ man nach dem Anreiben mit Methylalkohol und Aceton eine Nacht im Eisschrank stehen. Durch Absaugen erhielt man 1,8 g kristallisiertes Produkt, das aus reichlich Propylalkohol umkristallisiert wurde. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 258—259°, die durch Mischprobe als Di-biphenylenphenantron (XVI) erwiesen wurden. Ausbeute:

[64]) Soc. 1931, 2012.
[65]) Darstellung nach Gomberg und Bachmann Am. Soc. 49, 252 (1927).

1 g. Das propylalkoholische Filtrat wurde im Vacuum zur Trockne gebracht und der feste Rückstand aus Xylol umkristallisiert. Dabei wurden lange seidige Nadeln erhalten, die bei 238° schmolzen und durch Mischprobe als Diphenylharnstoff identifiziert werden konnten.

In derselben Weise wurden 5 g p-Chlorbenzophenonpinakon[66]) (XIX) mit 3,5 g Phenylisocyanat umgesetzt. Die Aufarbeitung geschah genau so wie oben beschrieben. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Xylol wurden 0,3 g Diphenylharnstoff erhalten. Mischprobe. Aus dem alkoholisch-acetonischen Filtrat schieden sich beim Abdunsten zunächst weitere 0,2 g Diphenylharnstoff aus. Außerdem hinterblieb ein schmieriges, unerfreuliches Oel, das in keiner Weise zur Kristallisation zu bringen war. Es wurde im Aceton gelöst und im Vacuum erhitzt. Dabei gingen noch einige Kristalle des Harnstoffs über.

Der recht beträchtliche Kolbenrückstand wurde, da er nicht zur Kristallisation zu bringen war, mit 12 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge 3 Std. gekocht. Die Masse wurde in Wasser gegossen. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fiel ein weißes, flockiges Produkt aus, das aus Wasser umkristalliiert wurde. Es schmolz bei 235° und konnte durch Mischprobe als p-Chlorbenzoesäure identifiziert werden. Außerdem hinterblieb ein Rückstand. Dieser wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung vom schmierigen Rückstand abfiltriert und verdunsten gelassen. Die Analyse des obigen Produktes stimmte auf das erwartete zweite Bruchstück: 4-Chlor-triphenylmethan[67]).

89,0 mg Subst.: 45,6 mg AgCl

$C_{19}H_{15}Cl$ ber.: Cl 12,75%

gef.: Cl 12,70%

1,8 g Benzylhydroanisoin[68]) (XX) und 1,2 g Phenylisocyanat wurden in der beschriebenen Weise umgesetzt. Es trat Geruch nach Isonitril auf. Isoliert wurden zunächst 0,6 g Diphenylharnstoff. Das aus dem Filtrat zurückbleibende Oel gab mit conc. Schwefelsäure eine tiefbraune Farbreaktion und wurde im Vacuum destilliert. Das bei 20 mm und 160—170° übergehende orangerote Oel begann nach 14 Tagen im Exic-

[66]) Darstellung siehe S. 46 der vorliegenden Arbeit.
[67]) Tschichibabin, B. 44, 452 (1911).
[68]) Darstellung nach O. Blum-Bergmann, l. c.

cator zu kristallisieren. Nach dem Anreiben mit Methylalkohol wurde 1 g 1-Phenyl-3,3-dinanisyl-propanon(2) (XXII) vom Schmp. 69—70° isoliert. Mischprobe.

1,8 g Desoxybenzoinpinakon[69]) (XXV) vom Schmp. 213° und 1,2 g Phenylisocyanat ergaben 1,6 g Diphenylharnstoff. Das xylolische Filtrat erstarrte beim Stehen, das Produkt wurde mit Propylalkohol angerieben und zweimal aus wenig Propylalkohol umkristallisiert. Schöne Lanzetten vom Schmp. 179°, die durch Mischprobe als 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien (XXII) erwiesen wurden.

6 g Benzylhydrobenzoin[70]) (XXVI) und 5 g Phenylisocyanat. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein uneinheitlich kristallines Gemisch von Diphenylharnstoff und einem tiefer schmelzenden Körper. Durch Auskochen mit Alkohol wurde der größte Teil des schwerlöslichen Diphenylharnstoffs in feinen Nadeln abgetrennt. Ausbeute 2 g. Mischprobe.

Das im Filtrat abgeschiedene Produkt wurde aus Alkohol im Dewargefäß fraktioniert umkristallisiert. Der in feinen Nadeln (0,5 g) auskristallisierte Diphenylharnstoff wurde von dem in großen dimantglänzenden Stäben auskristallisierten niedrig schmelzenden Produkt durch Auslesen abgetrennt. Letztes schmolz bei 119—120°. Umkristallisieren aus Alkohol änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Ausbeute 0,5 g. Es handelt sich wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, um den cyclischen Kohlensäureester des Benzylhydrobenzoins (XXVIII).

105,4 mg Sbst.: 309,5 mg CO_2, 52,4 mg H_2O; 16,1 mg Subst., 164,9 mg Campher = 11°.

$C_{22}H_{18}O_3$ ber.: 80,0% C 5,50% H M 330
gef.: 80,1% C 5,56% H M 335

Verseifung: Bei kurzem Aufkochen des Produktes mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge trat sehr bald Abscheidung prismatischer Kristalle ein, die nach viertelstündigem Kochen und Erkalten abgesaugt wurden. Sie erwiesen sich als Kaliumcarbonat. Beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser schied sich ein weißer Körper ab, der abgesaugt und aus wenig Methylalkohol umkristallisiert wurde. Feine Nädelchen vom

---

[69]) Darstellung nach Bergmann und Winter, unveröffentlichte Versuche.

[70]) Darstellung aus Benzoin und 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid.

Schmp. 160°, die mit Benzylhydrobenzoin durch Mischprobe und Analyse indentifiziert wurden.

4,900 mg Subst.: 14,780 mg CO_2, 2,950 mg H_2O; 0,228; 0,220 mg Subst.: 2.680; 2,880 mg Campher = 13.0; 12,0°.

$C_{21}H_{20}O_2$ ber.: 82,9% C 6,7% H M 304
gef.: 82,4% C 6,7% H M 261; 254.

Synthese der Verbindung $C_{22}H_{18}O_3$: Zu einer Suspension von 3 g Benzylhydrobenzoin in 5 ccm toluolischer Phosgenlösung (20%) wurden unter Kühlung 2,4 ccm (2,6 g) Chinolin gesetzt, die unter lebhafter Erwärmung einen Brei lieferten, der noch 12 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt wurde. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und nach dem Abdampfen aus Benzin umkristallisiert. Prismatische Tafeln vom Schmp. 118°. Mischprobe.

Umlagerung des o-Fluorbenzophenon-pinakons (XXXI).

Die Darstellung vgl. S. 50. Mit Acetylchlorid trat nach 45 Min. langem Kochen keine Umlagerung ein, während Benzpinakon sich unter denselben Bedingungen so gut wie vollständig umlagerte. Auch 5 Std. langes Kochen mit Acetylchlorid bewirkte keine Umlagerung. Erst mit 10 ccm Eisessig und 0,2 g Jod nach der Vorschrift von H a t t und B e a l e [71]) trat nach 24-stündigem Kochen von 1 g o-Fluorbenzophenon-pinakon Umlagerung ein. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und mit Kalilauge gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdampfen hinterblieb ein Oel, das mit Methylalkohol angerieben wurde. Schmp. 132—133°. Ausbeute nur 63 mg.

5,102 mg Sbst. : 15,165 mg CO_2, 2,200 mg H_2O

$C_{26}H_{18}OF_2$ ber.: 81,3% C 4,7% H
gef.: 81,1% C 4,8% H

Spaltung des Pinakolins (XXXIII).

150 mg Pinakolin wurden mit 5 ccm 20% methylalkoholischer Kalilauge 5 Std. im Schliffkolben gekocht. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und das klare Filtrat in offener Schale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde die entstandene Säure auf dem Luftbad sublimiert.

---

[71]) l. c.

Der Rückstand auf dem Filter wurde mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Schöne weiße Kristalle vom Schmp. 85—87°. Analyse und unten beschriebene Synthese zeigten, daß o-Fluortriphenylmethan entstanden war (XXXII).

5,013 mg Sbst.: 15,885 mg CO_2, 2,550 mg H_2O
$C_{19}H_{15}F$ ber.: 86,9% C 5,7% H
gef.: 86,4% C 5,7% H

Demnach müßte die entstandene Säure o-Fluorbenzoesäure vom Schmp. 123° sein. Die sublimierte Säure schmolz aber bei 80—85° und gab mit o-Fluorbenzoesäure starke Depression. Diese überraschende Tatsache konnte ich nicht aufklären. Jedoch habe ich noch nachgewiesen, daß o-Fluorbenzoesäure durch heißes Alkali nicht etwa verändert wird.

Synthese des o-Fluortriphenylmethans (XXXII).

o-Fluortriphenylcarbinol: 15,4 g o-Fluorbenzoesäuremethylester[72]) wurden mit 5,4 g Magnesium und 23 ccm Brombenzol grignardiert. Nach dem Zersetzen schied sich beim Stehen das o-Fluortriphenylcarbinol spontan aus; es wurde scharf abgesaugt, getrocknet und aus Benzin umkristallisiert. Derbe prismatische Stäbe vom Schmp. 116°. Ausbeute 16 g. Die Schwefelsäurereaktion ist die gleiche wie beim unsubstituierten Triphenylcarbinol.

0,1217 Sbst.: 0,3664 g CO_2, 0,0615 g H_2O
$C_{19}H_{15}OF$ ber.: 82,0% C 5,4% H
gef.: 82,1% C 5,6% H

o-Fluortriphenylchlormethan: 15 g Carbinol wurden in möglichst wenig Benzol gelöst und nach dem Zusatz von 10 ccm Acetylchlorid unter Kühlung mit HCl-gas 3 Std. lang behandelt. Dann wurde abgedampft und der Rückstand mit Petroläther zum Kristallisieren gebracht. Aus Benzin prachtvolle Prismen vom Schmp. 110—111°. Ausbeute 8,5 g.

0,1064 g Sbst.: 3,4 ccm n/10 $AgNO_3$ (Baubigny)
$C_{19}H_{14}FCl$ ber.: Cl 11,8
gef.: Cl 11,4

o-Fluortriphenylmethan: 3 g Chlormethan wurden mit 200 g 1% Natriumamalgam geschüttelt. Die Reaktion trat unter lebhafter Erwärmung ein und führte zu einem rotbraunen alkali-

[72]) Darst. nach Bergmann und Bondi, B. 64, 1474 (1931).

organischen Produkt. Nach 12-stündigem Schütteln wurde es mit Alkohol zersetzt und nach der üblichen Weise aufgearbeitet. Aus Aethylalkohol Täfelchen vom Schmp. 85—86°. Mischprobe.

Umsetzung von o-Fluorbenzoesäuremethylester mit o-Fluortriphenylmethylnatrium.

Aus 3 g o-Fluortriphenylchlormethan wurde die natriumorganische Verbindung hergestellt u. mit 1,5 g o-Fluorbenzoesäuremethylester umgesetzt. Es trat sofort Entfärbung ein. Im Gang der üblichen Aufarbeitung wurde ein Oel erhalten, das mit Petroläther angerieben wurde. Aus wenig Eisessig umkristallisiert Schmp. 225—226°. Der Analyse nach liegt Verbindung vor.

5,149 mg Sbst.: 16,300 mg CO_2, 2,500 mg H_2O

$C_{45}H_{32}OF_2$ ber.: C 86,3 H 5,1

gef.: 86,1 5,4

Umlagerung des Tetra-p-chlor-benzpinakons (XXXIV) mit Bromwasserstoff und Eisessig.

2 g Dichlorbenzophenon-pinakon[73]) vom Schmp. 193° wurden mit 40 g Bromwasserstoff in Eisessig 24 Std. bei Zimmertemperatur im Schliffkolben behandelt. Es trat nur Gelbfärbung ein. Nach 5-stündiger Behandlung in der Siedehitze wurden nochmals 10 g Bromwasserstoff-Eisessig hinzugefügt und noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte das Produkt zu schönen, gelblichen Kristallen. Diese wurden nach dem Absaugen durch Waschen mit destilliertem Wasser und Methylalkohol quantitativ von anhaftendem Halogenwasserstoff befreit. Ausbeute 1,4 g Pinakolin vom Schmp. 170—172°. (Lit. 194°)[74]). Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und die zurückbleibenden Kristalle wieder gründlich mit Wasser und Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 0,3 g vom Schmp. 170—175°. Die Mischprobe mit einem mittels Acetylchlorid hergestellten Pinakolinpräparat (aus Methanol farblose Würfel vom Schmp. 188°) zeigte keine Depression.

---

[73]) Darst. siehe Kapitel 3.
[74]) R. 24, 121 (1905).

Fraktion 170—172°: 120,8 mg Sbst.: 142,3 mg AgCl AgBr
3,355 mg Sbst.: 0,994 mg Cl Br.
gef. 28,51 Cl; 1,12 Br.
Fraktion 170—175°: 151,8 mg Sbst.: 175,6 mg AgCl AgBr
3,312 mg Sbst.: 0,976 mg Cl Br
gef. 27,52 Cl; 1,95 Br.

Beckmannsche Umlagerung des p,p'-Dibrombenzophenonoxims (XXXV).

0,7 g Oxim, das ich in der üblichen Weise[75]) aus Dibrombenzophenon[78]) hergestellt habe, wurden in 20 ccm Aether mit 0,4 g Phosphorpentachlorid behandelt. Dabei trat lebhafte Erwärmung ein. Nach 7-tägigem Stehen wurde der Aether verdunstet und der Rückstand mit Eis verrieben, getrocknet und aus Propylalkohol umkristallisiert. Blättchen vom Schmp. 223°. Auch aus den Mutterlaugen konnte trotz gründlicher Aufarbeitung nichts anderes isoliert werden als das p-Brombenzoesäure-p-bromanilid.

III. KAPITEL.

Darstellung der Ketone.

Die Darstellung der Ketone wird nur beschrieben soweit sie nicht bekannt sind; die meisten Ketone waren schon bekannt, sodaß nur auf die Literaturangaben verwiesen zu werden braucht.

1. p-Fluorbenzophenon.

Darstellung nach Meyer[77]).

2. m-Fluorbenzophenon.

m-Fluortoluol: 100 g m-Toluidin werden in 260 ccm konz. Salzsäure mit 65 g Natriumnitrit diazotiert und 550 ccm Borfluorwasserstoffsäure zugesetzt. Thermische Zersetzung des Diazoniumborfluorides lieferte 33 g m-Fluortoluol, das unter gewöhnlichem Druck bei 116° siedete.
m-Fluorbenzoesäure: Oxydation von 33 g m-Fluortoluol mit

[75]) Montagne, l. c.; Hoffmann, A. 264, 164 (1891).
[78]) Diss. Meyer, Berlin 1932.
[77]) Diss. Berlin 1932.

95,7 g Kaliumpermanganat nach der Vorschrift von Ellinger[78]) lieferte 10 g m-Fluorbenzoesäure vom Schmp. 126°.

m-Fluorbenzoylchlorid: aus 10 g Säure und 50 g Thionylchlorid wurden durch dreistündiges Kochen 10 g Säurechlorid vom Kp_{27} 85° erhalten.

m-Fluorbenzophenon: 10 g m-Fluorbenzoylchlorid wurden in 50 ccm Benzol gelöst, 9 g fein gepulvertes Aluminumchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt und 3 Std. gekocht. Am nächsten Tage wurde mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt. Man fügte Aether hinzu und arbeitete in der üblichen Weise auf. m-Fluorbenzophenon ist eine weiße, kristallisierte Substanz, die bei 26 mm und 165—166° destilliert. Ausbeute 9 g. Aus Methylalkohol große, weiße Würfel vom Schmp. 52—54°.

0,1076 Sbst.:	0,3075 g CO_2,	0,0447 g H_2O
$C_{13}H_9OF$	ber.: C 78,0	H 4,5
	gef.: 77,9	4,6.

3. o-Fluorbenzophenon.

Das Keton wurde nach der Vorschrift von Bergmann und Bondi[79]) dargestellt.

4. p-Chlorbenzophenon.

Das Keton wurde nach der Vorschrift von Meyer[80]) dargestellt.

5. p,p'-Dichlorbenzophenon.

wurde nach der Vorschrift von Bergmann und Bondi[81]) erhalten.

6. m-Chlorbenzophenon.

Vorschrift von Bergmann und Bondi[82]).

7. o-Chlorbenzophenon.

Darstellung nach Bergmann und Schuchardt[83]).

---

[78]) Diss. Hamburg 1928.

[79]) B. 64, 1455—1480 u. zw. 1468 (1931); vgl. Montagne, R. 26, 263, Anm. 1 (1907);; vgl. Gomberg und Cone, B. 39, 3287 (1906).

[80]) l. c.

[81]) l. c.

[82]) l. c.

[83]) A. 487, 236 (1931).

8. p-Brombenzophenon.

Vorschrift von Meyer[84]).

9. m-Brombenzophenon.

Vorschrift von Kottenhahn[85]).

10. o-Brombenzophenon.

Vorschrift nach Cathcart und Victor Meyer[86]).

11. p-Methylbenzophenon.

59 ccm Benzylchlorid, 500 ccm Toluol und 70 g Aluminiumchlorid werden 3 Std. am Wasserbad erhitzt. Man zersetzt mit Eis und konz. Salzsäure, trennt im Scheidetrichter, trocknet und destilliert im Vakuum. Kp_{15} 182°. Ausbeute 80 g.

12. p,p'-Dimethylbenzophenon.

Darstellung nach Schlenk und Bergmann[87]).

13. m-Methylbenzophenon.

Aus 26 g m-Toluylsäurechlorid[88]), 130 g Benzol und 19,8 g Aluminiumchlorid wurden auf dem üblichen Wege erhalten: 17 g Keton. Kp_{23} 180°.

14. o-Methylbenzophenon.

Zu einer Grignardlösung von 6 g Magnesium und 21 ccm Brombenzol wurden 18,8 g o-Tolunitril[89]) gegeben. Nach der Zersetzung mit Eis und Salmiak wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb ein öliger Rückstand, der mit einem Gemisch von 13 ccm Aceton, 28 ccm Wasser und 9 ccm konz. Salzsäure 5 Std. am Wasserbad erhitzt wurde. Nach dem Ausäthern, Waschen mit Alkali, Trocknen und Abdampfen hinterblieb

---

[84]) l. c.
[85]) A. 264, 170 (1891); vgl. auch Koopal, R. 34, 154 (1915).
[86]) B. 25, 1498 (1892); vgl. Montagne R. 27, 338 (1908); Koopal l. c.
[87]) B. 6, 1255 (1873); A. 306,85 (1899); A. 312,92 (1900); Schlenk & Bergmann. A. 479, (1931).
[88]) Vgl. Ador & Rilliet, B. 12, 2300 (1879); Goldschmidt & Stoke, B. 24, 2805 (1891).
[89]) Organic synthese 4 (1925), 69.

ein gelbes Oel, das bei 16 mm und 166—168° siedete. Ausbeute 18 g.

15. p-Methoxybenzophenon.

Vorschrift von Bergmann und Bondi[90]).

16. p,p'-Dimethoxybenzophenon.

Vorschrift von Scholl und Schnakenberg[91]).

17. m-Methoxybenzophenon.

Vorschrift von Bergmann und Bondi[92]).

18. o-Methoxybenzophenon[93]).

Zu einer Grignardlösung aus 3 g Magnesium und 18,7 g o-Bromanisol wurden 13 g Benzonitril gegeben und 2 Std. gekocht. Nach der Zersetzung mit Eis und Salmiak und der üblichen Aufarbeitung wurde der ölige Rückstand in gleicher Weise wie beim o-Methylbenzophenon weiter behandelt. Das Produkt siedete unter 14 mm bei 185—186°. Ausbeute 9 g.

19. o,o'-Dimethoxybenzophenon[94]).

Zu einer Grignardlösung aus 3 g Magnesium und 18,7 g Bromanisol wurden 10,7 g o-Methoxybenzonitril[95]) gegeben. Es wurde 2 Std. gekocht und vor der Zersetzung mit Eis und Salmiak wurde der Aether abgegossen und durch frischen ersetzt. Weitere Aufarbeitung wie beim o-Methoxybenzophenon. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb das Keton als Oel, das nach kurzer Zeit erstarrte. Ausbeute 4 g.

20. p-Isopropylbenzophenon[96]).

Cuminsäurechlorid: 25 g Cuminsäure wurden mit 150 g Thionylchlorid 3 Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids siedete unter 15 mm das Säurechlorid bei 123°. Ausbeute 17 g.

p-Isopropylbenzophenon: 16 g Säurechlorid wurden in

---

[90]) l. c.; vgl. B. 37, 4166 (1904).
[91]) B. 36, 654 (1903); vgl. Bergmann und Hervey, B. 62, 914 (1929).
[92]) l. c.
[93]) Vgl. C. 27, II 1474.
[94]) Vgl. Diss. Schreiber, Berlin 1932.
[95]) Vgl. Diss. Schreiber, Berlin 1932.
[96]) Vgl. Beale, Am. Soc. 52, 3596—3603.

80 g Benzol gelöst und mit 10,8 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt und 2 Std. gekocht. Nach der Zersetzung mit Eis und rauchender Salzsäure erfolgte die Aufarbeitung wie üblich. Das Produkt siedete unter 11 mm bei 187—188°. Ausbeute 10 g.

21. o-Benzoyl-benzoesäuremethylester[97]).

23 g o-Benzoylbenzoesäure, die in der üblichen Weise aus Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt worden war, wurde in 150 ccm 20%iger Natronlauge gelöst und 20 ccm Dimethylsulfat langsam zugetropft. Am andern Tage wurde ausgeäthert, getrocknet und abgedampft. Kp_{24} 219°, Schmp. 52°. Ausbeute nur 7—10 g.

22. p-Benzoyl-benzoesäuremethylester[98]).

40 g p-Methylbenzophenon wurden mit einer Lösung von 100 g Kaliumpermanganat in 2 Litern Wasser bis zur Entfärbung gekocht. Dann wurde noch heiß filtriert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und abgesaugt.

7 g Säure wurden mit 50 ccm Methanol 2 Std. unter Durchleiten von Chlorwasserstoffgas zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kristallbrei abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 107°. Ausbeute 4 g.

Darstellung der Pinakone.

1. p-Fluorbenzophenon-pinakon[99]).

10 g Keton wurden zu einer aus 7 g Jod und 2,5 g Magnesium bereiteten benzolisch-ätherischen Magnesiumjodidlösung gegeben und 1 Std. geschüttelt. Nach der üblichen Zersetzung wurde die Benzollösung abgehoben, entsäuert, getrocknet und abgedampft. Der kristallisierte Rückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert. Schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 176°. Ausbeute 3,5 g.

2. m-Fluorbenzophenon-pinakon.

Ansatz: 10 g Keton, 7 g Jod und 2,5 g Magnesium. Färbung von grün über braun nach rotviolett. Es wurde 1 Std.

[97]) H. Meyer, M. 25, 476 (1904).
[98]) Plaskuda, B. 7, 988 (1874).
[99]) Vgl. Koopal. R. 34, 164 (1915).

geschüttelt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Der nach dem Abdampfen hinterbliebene ölige Rückstand wurde mit Benzin angerieben. Aus Benzin schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 143—146°. Ausbeute 3,1 g. Pinakonprobe: tiefblau.

0,1109 g Sbst.: 0,3154 g CO_2, 0,0519 g H_2O
$C_{26}H_{20}OF_2$ ber.: C 77,6 H 5,0
gef.: C 77,55 H 5,2.

3. o-Fluorbenzophenon-pinakon[100]).

9,4 g Keton wurden in 94 ccm Eisessig gelöst und 15 g Zinkstaub in Portionen unter häufigem Umschütteln hinzugegeben. Dann wurde 2 Std. auf 50° erwärmt. Am nächsten Tage wurde in Wasser gegossen, dreimal mit Chloroform ausgezogen, entsäuert und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen wurde aus Propylalkohol umkristallisiert. Ausbeute 5,5 g vom Schmp. 186—188°. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Alkohol und etwas Amylalkohol konnte unter Verlust von 1—3 g der Schmp. auf 193—195° gesteigert werden.

0,1172 g Sbst.: 0,3388 g CO_2, 0,0539 g H_2O
$C_{26}H_{20}O_2F_2$ ber.: C 77,6 H 5,0
gef.: C 77,7 H 5,15.

4. p-Chlorbenzophenonpinakon[101]).

Ansatz: 53,5 g Keton, 35 g Jod und 12,5 g Magnesium in Aether-Benzol. Aeusbeute 12 g Pinakon ohne Aufarbeitung der Mutterlaugen. Aus viel Benzin Schmp. 173—178°.

5. p,p'-Dichlorbenzophenon-pinakon[102]).

12,7 g Keton, 7 g Jod und 2,5 g Magnesium. Nach dem Abdampfen wurde mit Ligroin angerieben. 7,5 g Rohprodukt vom Schmp. 176—180°. Durch Kristallisation aus Ligroin steigt der Schmp. — allerdings unter Materialverlust — auf 193°.

6. m-Chlorbenzophenon-pinakon[103]).

Beim Schütteln des Reduktionsgemisches aus 8,5 g Keton, 5,6 g Jod und 2 g Magnesium in Aether-Benzol

[100]) Hatt, Soc. 1929, 1625.
[101]) Gomberg, l. c.; vgl. Montagne, R. 26, 264 (1907).
[102]) Gomberg, l. c.; vgl. Montagne, R. 24,118 (1905) und Cohen, R. 38, 113 (1919).
[103]) Vgl. Cohen, l. c.

färbte sich die Lösung zuerst grün, danach rot. Der ölige Rückstand erstarrte beim Reiben. Zweimalige Kristallisation aus Ligroin lieferte 3 g vom Schmp. 136—138°.

7. o-Chlorbenzophenon-pinakon.

Vorschrift von Bergmann und Schuchardt[104]). Aus 5 g Keton wurden 4 g Pinakon erhalten. Aus Propylalkohol kristallisierte bei meinem Versuch nur das höherschmelzende Isomere in schönen, weißen Nadeln, die nochmals aus Benzin umkristallisiert wurden.

8. p-Brombenzophenon-pinakon[105]).

Aus 13 g Keton, 7 g Jod und 2,5 g Magnesium wurden nur 1,6 g Pinakon erhalten. Es besaß nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin den Schmp. 181°.

9. m-Brombenzophenon-pinakon[106]).

Aus 13 g Keton erhielt ich 4,9 g Pinakon. Aus Benzin Schmp. 147°.

10. o-Brombenzophenon-pinakon[107]).

Die Darstellung erfolgte durch Reduktion von o-Brombenzophenon mit Zink und Eisessig in gleicher Weise wie beim o-Fluorbenzophenonpinakon. Aus 10 g Keton erhielt ich 3,3 g Pinakon. Aus Ligroin unter Zusatz von wenig Benzol Schmp. 170—178°.

11. p-Methylbenzophenon-pinakon.

Der Ansatz war der von Gomberg[108]) vorgeschrieben; angewandt wurden 10 g Keton. Farbe zuerst grün, dann rotviolett. Nach dem Abdampfen hinterblieb ein bald erstarrendes Oel, das mit Methylalkohol angerieben wurde. Pinakonprobe: tiefblau. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin unter Zusatz von wenig Benzol erhielt ich 4,4 g Pinakon vom Schmp. 163—165°.

---

[104]) l. c.
[105]) Am. Soc. 51, 2229 ff. (1929); vgl. Montagne, R. 29, 113 (1910); vgl. Cohen, l. c.
[106]) l. c.; vgl. Koopal, R. 34,162 (1915).
[107]) Vgl. Hatt, l. c.
[108]) l. c.

12. p,p'-Dimethylbenzophenon-pinakon.

Vorschrift von Gomberg[109]). Zur Reinigung wurde das Präparat aus Chloroformlösung mit Alkohol gefällt. 10 g Keton lieferten 4,3 g Pinakon. Schmp. 175—177° bei langsamem, 183° bei schnellem Erhitzen.

13. m-Methylbenzophenon-pinakon[110])

Das durch Reduktion von 10 g Keton mit aktiviertem Magnesium-Farbe von hellgrün nach dunklem Flaschengrün — erhaltene Produkt wurde zweimal aus Ligroin und einmal aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 3 g Schmp. 146—148°.

14. o-Methylbenzophenon-pinakon[111]).

Die Darstellung erfolgte in der gleichen Weise wie beim m-Methylbenzophenon-pinakon. Aus Ligroin 2,3 g Pinakon vom Schmp. 162—64°.

15. p-Methoxybenzophenon-pinakon[112]).

21,2 g Keton wurden in Benzol heiß gelöst, zu einer aus 14,1 g Jod und 4,86 g Magnesium bereiteten benzolisch-ätherischen Lösung gegeben und 1 Std. geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein schmieriges Oel, das nach dem Anreiben mit Aceton und Alkohol erst nach 2 Wochen im Eisschrank auskristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 2 Teilen Benzin und 1 Teil Benzol erhielt ich nur 1,6 g Pinakon vom Schmp. 166—168°.

Bei einem zweiten Versuch wurden 10 g Keton in gleicher Weise wie o-Fluorbenzophenon mit Zink und Eisessig reduziert. Umkristallisiert aus einem Gemisch von 2 Teilen Benzin und 1 Teil Benzol erhielt ich aus dem Produkt 1,4 g vom Schmp. 160—162°. Dieser Schmelzpunkt besagt bezüglich der Reinheit nicht viel, da der Schmelzpunkt aller dieser Pinakone stark von der Vorgeschichte der Präparate abhängt.

16. p,p'-Dimethoxybenzophenon-pinakon.

Da sowohl bei der Reduktion mit aktiviertem Magnesium sowie mit Zink und Eisessig das Ausgangsketon zurückerhal-

[109]) l. c.
[110]) Vgl. Beale, Am. Soc. 52, 3596 ff. (1930).
[111]) Vgl. Beale, l. c.
[112]) Vgl. Cohen, l. c.

ten wurde, erfolgte die Reduktion mit frischbereitetem Aluminiumamalgam nach einer Vorschrift von Cohen[113]). 10 g Keton wurden in 100 ccm 80% Alkohol gelöst und dazu 20 g Aluminiumamalgam gegeben. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde 2 Std. auf dem Wasserbade gekocht. Der unlösliche Rückstand wurde heiß abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen. Im alkoholischen Filtrat schied sich die Hauptmenge des gebildeten Pinakons in schönen Kristallen ab. Aus Propylalkohol Schmp. 171—173°. Ausbeute 1,4 g. Pinakonprobe: schwach blau. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Substanz eine tiefblaue Farbreaktion. Das auf der Nutsche befindliche Gemisch von Aluminiumhydroxyd und Pinakon wurde mit Benzol ausgekocht. Aus dem benzolischen Filtrat wurden nach dem Abdampfen unscharf schmelzende, schmierige Präparate erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther und Benzol bei 171—173° schmolzen. Mischprobe. Im Gegensatz zu den sonstigen Angaben von Cohen schied sich hier das sonst schwerlösliche Pinakon im alkoholischen Filtrat ab.

0,1220 g Sbst.: 0,3305 g CO_2, 0,0694 g H_2O

$C_{30}H_{30}O_6$ ber.: C 74,06 H 6,2

gef.: C 73,9 H 6,36.

Das in Alkohol leicht lösliche Hydrol kristallisierte nach dem Abdampfen in weißen Nadeln aus. Es gab mit konz. Schwefelsäure die charakteristische gelb-braune Hydrolreaktion. Aus Benzin-Benzol watteartige, weiße Kristalle vom Schmp. 68—71°. Ausbeute 2 g.

17. m-Methoxybenzophenon-pinakon[114]).

Aus 9 g Keton nach dem Umkristallisieren aus Benzin und wenig Benzol wurden nach dem Gombergschen Verfahren 2 g Pinakon vom Schmp. 118—120° erhalten. Pinakonprobe: tiefblau.

Durch Reduktion mit Zink und Eisessig erhielt ich aus 6 g Keton nach dem Umkristallisieren aus Benzin-Benzol 3,2 g Pinakon vom Schmp. 118—120°. Mischprobe. Aus der Mutterlauge erhielt ich in geringer Ausbeute ein Produkt, vom Schmp. 136—139°, wie es Beale (l. c.) beschrieben hat. Es liegt zweifellos das diastereomere Pinakon vor.

[113]) Vgl. Cohen, l. c.
[114]) Vgl. Beale, l. c.

18. o-Methoxybenzophenon-pinakon[115]).

Reduktion mit Zink und Eisessig. Aus 3,5 g Keton wurde nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Benzol unter Zusatz gleicher Mengen Petroläther 1,8 g vom Schmp. 174—175° erhalten. Pinakonprobe: tiefblau; mit konz. Schwefelsäure tiefbraune Farbreaktion.

3,421 mg Sbst.: 2,945 mg AgJ

$C_{28}H_{26}O_4$ ber.: OCH_3 14,5

gef.: OCH_3 11,4.

19. o,o'-Dimethoxybenzophenon-pinakon.

9 g Keton wurden in 90 ccm Eisessig mit 11,2 g Zinkstaub in Portionen versetzt. Der in der üblichen Weise erhaltene Rückstand war ölig und nur sehr schlecht zur Kristallisation zu bringen, da sicherlich der größte Teil des gebildeten Pinakons schon bei der Reaktion disproportioniert worden ist. Nach dem Anreiben mit Methylalkohol und wenig Aceton kristallisierte nach dreitägigem Stehen im Eisschrank das Produkt. Erhalten wurden 1,5 g, die ich aus wenig Benzin-Benzol umkristallisierte. Schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 158—159°. Pinakonprobe: tiefblau.

0,1081 g Subst.: 0,2929 g CO_2, 0,0656 g H_2O

3,490 mg Subst.: 6,685 mg AgJ

$C_{30}H_{30}O_6$ ber.: C 74,06 H 6,2 OCH_3 25,5

gef.: C 73,9 H 6,8 OCH_3 25,3.

20. p-Isopropylbenzophenon-pinakon[116]).

Nach der üblichen Zersetzung des Reaktionsgemisches aus 10 g Keton, 7,5 g Jod und 2,5 g Magnesium kristallisierte das Pinakon zum Teil aus; aus Ligroin 0,9 g vom Schmp. 176 — 178°. Aus der benzolischen Lösung kristallisierte nach dem Abdampfen 4 g eines tieferschmelzenden (154—156°) Produktes. Zur Trennung der in ihm vorliegenden beiden Isomeren wurde fraktioniert aus Ligroin umkristallisiert.

Fraktion A 1, 2 g vom Schmp. 173—175°, die zusammen mit der zuerst erhaltenen Fraktion 176—178° aus Ligroin umkristallisiert wurden. Farblose Drusen vom Schmp. 178—180°. Ausbeute 1,1 g.

[115]) Beale, l. c.

[116]) Vgl. Beale, l. c., Beale beschreibt nur das niedrigschmelzende Isomere, das nach seinen Angaben bei 161—162° schmolz.

0,1349 g Sbst.: 0,4210 g CO_2, 0,043 g H_2O
$C_{32}H_{34}O_2$ ber.: C 85,3 H 7,55
gef.: C 85,1 H 7,8.

Fraktion B wurde noch zweimal aus Ligroin umkristallisiert und lieferte 1,3 g Pinakon vom Schmp. 159—161°. Beide Diastereomeren gaben in Benzol gelöst mit Natriumäthylat eine blaue Pinakonreaktion.

21. Xanthopinakon.

Vorschrift von G o m b e r g. Aus 10 g Xanthon 3,6 g Pinakon. Aus Chloroform Schmp. 184°.

22. Fluorenonpinakon.

Vorschrift von G o m b e r g. Aus 9 g Fluorenon 2,5 g Pinakon. Aus der fünffachen Menge Alkohol Schmp. 189 bis 191°.

23. Reduktion von o-Benzoyl-benzoesäuremethylester.

6,5 g o-Benzoyl-benzoesäuremethylester wurden in 65 ccm Eisessig gelöst und 7,5 g Zinkstaub in Portionen versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim o-Fluorbenzophenon-pinakon angegeben. Das nach dem Abdampfen des Chloroforms beim Anreiben mit Alkohol kristallisierende Rohprodukt war schwer löslich in Methylalkohol, Propylalkohol und Benzol. Aus Toluol erhielt ich 3 g vom Schmp. 281°. Aus der Mutterlauge kristallisierte ein Produkt, das aus Benzin in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 115—117° erhalten wurde. Die so gewonnenen 0,5 g wurden durch Mischprobe als Phenylphtalid (XXXVII) erwiesen. Das hochschmelzende Produkt wurde nochmals aus Toluol umkristallisiert, ohne daß der Schmelzpunkt sich änderte. Die Verbindung enthält ein Mol Kristalltoluol und sintert daher deutlich bei 110°.

0,1622 g zeigten eine Gewichtsabnahme von 0,0282 g, als sie bei 100° getrocknet wurden.

$C_{28}H_{18}O_4$ C_7H_8 Ber. C_7H_8 18,0
Gef. 17,4

0,0997 g Subst.: 0,2198 g CO_2, 0,0416 g H_2O; 20,8 mg Subst.: 209,6 mg Campher = 9,5°.

$C_{28}H_{18}O_4$ Ber. C 80,4 H 4,3 M 418
Gef. C 79,8 H 4,7 M 418.

Es lag also das Dilacton der Benzpinakon-o,o'-dicarbonsäure (XXXVI) vor. Der Versuch, den o-Benzoylbenzoesäuremethylester mit aktiviertem Magnesium zu reduzieren, scheiterte daran, daß im Beginn der Reaktion schon ein schmieriger Niederschlag ausfiel, der die eigentliche Umsetzung verhinderte.

24. Versuche der Reduktion von p-Benzoyl-benzoesäure.

Auch hier hatte weder die Reduktion mit aktiviertem Magnesium noch mit Zink und Eisessig Erfolg, da in beiden Fällen das Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde. Reduktion mit Aluminiumamalgam führte ebenfalls nicht zum gewünschten Pinakon: 50 g p-Benzoyl-benzoesäure wurden in einem Gemisch von 200 ccm Alkohol und 50 g Wasser suspendiert und nach Zusatz von 20 g Aluminiumamalgam 2 Std. gekocht. Dann wurde heiß abgesaugt — die Mutterlauge enthielt keine wägbaren Mengen Reaktionsprodukt — und aus Soda umgefällt. Beim Auskochen mit 50%igem Aethylalkohol und mit Methylalkohol befand sich ein Gemisch von Diphenylmethan- und Benzhydrol-p-Carbonsäure in Lösung. Ungelöst blieb ein sehr hoch schmelzendes Produkt (oberhalb 300°), das eine Säure war und zur Analyse aus Phtalester umkristallisiert wurde. Ausbeute 6,5 g.

4,762 mg Subst.: 10,160 mg CO_2, 1,580 mg H_2O
$C_8H_6O_4$ ber.: C 58,0 H 3,6
gef.: C 58,1 H 3,7.

Daß Terephtalsäure vorlag, wurde noch durch Ueberführung (von 4,5 g mit 2 g Diazomethan) in den Methylester bewiesen, der nach dem Umkristallisieren aus Propylalkohol herrliche Stäbe vom Schmp. 142—143° bildete und noch durch Analyse identifiziert wurde.

4,899 mg Subst.: 11,135 mg CO_2, 2,280 mg H_2O
$C_{10}H_{10}O_4$ ber.: C 61,8 H 5,2
gef.: C 62,0 H 5,2.

Disproportionierung aromatischer Pinakone.

Versuch der Disproportionierung von 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-phenantren (XII).

6,5 g dieser Verbindung (Schmp. 183°) wurden 3 Tage mit der fünffachen Menge Anisol am Rückflußkühler auf dem Ba-

boblech erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Anisol im Vakuum abdestilliert, der ölige Rückstand mit Methylalkohol angerieben, 2 mal aus Benzin und schließlich aus Propylalkohol umkristallisiert. Ausbeute 5,3 g vom Schmp. 183°. Mischprobe.

Die Messungen wurden in einem elektrisch geheizten ebullioskopischen Molekulargewichtsapparat der Firma Robert Götze aus Leipzig ausgeführt. Durch Einbau eines automatischen Druckreglers[117]) wurde die für die Bestimmung der Aktivierungswärme notwendige Messung im gleichen Lösungsmittel bei verschiedenen Drucken d. h. verschiedenen Temperaturen ermöglicht. Die Aparatur ist an der angeführten Literaturstelle so genau beschrieben, daß ich mich hier nur auf die Schilderung der von mir gemachten Verbesserungen beschränke. Der von der Firma Götze gelieferte Verschluß, der die Luftzufuhr zu dem durch die Wasserstrahlpumpe erzeugten Vakuum so regelt, daß der Druck konstant bleibt, d. h. daß die Quecksilbersäule während der ganzen Versuchsdauer die gewünschte Höhe im Manometer behält, versagte, da der primitive aus einem plangeschliffenen, abgeplatteten Glasrohr bestehende Verschluß für Messungen, die sich oft über Stunden erstreckten, nicht ausreichte. Nach Einbau eines empfindlichen Vorrelais, das erst den üblichen Elektromagneten betätigte, führte nach langwierigen, systematischen Versuchen ein einfacher Gummischlauch zum Ziel. Dieser wurde über das Ende des zur Luftzufuhr dienenden Nebenleitungsrohres gezogen und lieferte mit der am Anker befestigten Gummischeibe nach genauer paralleler Einstellung den für meine Messungen notwendigen, absolut dichten Verschluß. Durch Einbau zweier Windkessel von je 5 Liter Kapazität zwischen Siedegefäß und Apparatur und eines mit Feineinstellung versehenen Regulierhahnes an dem Nebenleitungsrohr ließ sich erreichen, daß die regelmäßigen Schwankungen der Quecksilbersäule nicht mehr als $^1/_{10}$ mm betrugen; die Schwankungen wurden durch die Windkessel so gedämpft, daß nach dreiviertel Stunden das Lösungsmittel auf $^1/_{1000}{}^0$ genau konstant siedete.

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß jedesmal nach Einstellung des gewünschten Druckes das Lösungsmittel bis

---

[117]) Drucker, Ztschr. phys. Chem. 74, 612 (1907); vgl. Beckmann, Ztschr. phys. Chem. 79, 565 ff. (1912); 88, 13 ff. (1914).

zum konstanten Sieden elektrisch geheizt wurde — die Kühlung der Apparatur erfolgte durch Eiswasser —. Um die zu messende Substanz im Vakuum einwerfen zu können, wurde ein Glaslöffel konstruiert[118]), in dem sich die Substanz zur Pastille gepreßt — je nach dem Molekulargewicht des Pinakons zwischen 120 und 250 mg — befand. Beim Einstellen des Siedepunktes befand sich die Pastille am äußersten Ende eines ebenfalls durch Eiswasser gekühlten, seitlichen Ansatz des Siedegefäßes, um Berührung der Substanz mit dem Lösungsmittel auszuschließen. War der Siedepunkt konstant, so wurde der Löffel durch eine dichte Gummiführung so tief in das Siedegefäß geschoben, daß bei leichter Drehung die Substanz in das konstant siedende Lösungsmittel fiel. Um nach beendigter Disproportionierung — jede Messung erfolgte zweimal beim gleichen Druck — die einmal eingestellte Apparatur nicht abstellen zu müssen, baute ich zwischen Siedegefäß und Apparatur einen Hahn ein, sodaß beim Oeffnen des Siedegefäßes nur dort Druckausgleich mit der Außenluft stattfinden konnte. In gleicher Weise wurde die Abhängigkeit des Siedepunktes meines Lösungsmittels vom gerade herrschenden Druck bestimmt (Kurve). Wie ich schon im theoretischen Teil ausführte, hat sich als Lösungsmittel Phenetol am besten bewährt. Da ja bekanntlich die ebullioskopische Konstante E temperaturabhängig ist, mußte für jeden Druck E bestimmt werden.

a) m-Xylol, 530 mm d. h. 126°
0,2456 g Xanthon, 17, 24 g m-Xylol = 0,243°
E = 3,34
b) m-Xylol, 650 mm d. h. 133°
1) 0.2392 g Xanthon, 17,24 g m-Xylol = 0,245°
E : 3,46
2) 0,2529 g Xanthon, 17,24 g Xylol = 0,255°
E : 3,40
Mittel : 3,43
c) Chlorbenzol, 651 mm d. h. 125°
0,2217 g Fluoren, 22,12 g Chlorbenzol = 0,242°
E : 4,00

---

[118]) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. Harry Weiss für seine Anregungen zur Verbesserung der Apparatur bestens danken.

d) Phenetol, 611 mm d. h. 161,5°
1) 0,1778 g Xanthon, 19,34 g Phenetol = 0,209°
2) 0,1882 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,215°
E : 4,33
Mittel : 4,39

e) Phenetol, 515 mm d. h. 155°
1) 0,2631 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,267°
E : 3,84
2) 0,2152 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,228°
E : 4,01
Mittel : 3,92

f) Phenetol, 450 mm d. h. 150,3°
1) 0,1762 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,178°
E : 3,82
2) 0,1658 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,160°
Mittel : 3,74

g) Phenetol, 375 mm d. h. 144,3°
1) 0,1662 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,149°
E : 3,40
2) 0,1848 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,168°
E : 3,44
Mittel : 3,42

h) Phenetol, 285 mm d. h. 136,8°
1) 0,1776 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,146°
E : 3,11
2) 0,1789 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,130°
E : 2,76
3) 0,1590 g Xanthon, 19,34 g Phenetol : 0,159°
E : 3,29
Mittel : 3,05

Die Berechnung der im theoretischen Teil angegebenen Zahlenwerte und Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach der bekannten Gleichung einer monomolekularen Reaktion, wobei das Verhältnis der Konzentrationen ersetzt wurde durch das Verhältnis der der Pinakonmenge entsprechenden berechneten Siedepunkterhöhung ΔT_o zu der Differenz von ΔT_o und der zur Zeit t gemessenen Siedepunktserhöhung τ über den Anfangssiedepunkt der Pinakonlösung. Also:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\Delta To}{\Delta To - \tau}$$

Da sich bei der Berechnung der Aktivierungswärme aus dem Mittel von 2 Konstanten beim höheren Druck (Höhere Temperatur) und dem beim niederen Druck (niedere Temperatur) der Wert für den Umrechnungsfaktor des natürlichen Logarithmus heraushebt, wurden sämtliche Konstanten mit den dekadischen Logarithmen berechnet.

Die Berechnung der Aktivierungswärme erfolgte nach der bekannten Gleichung

$$U = \frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_1} \cdot R \ln \frac{R_2}{R_1}$$

Die Zahlen und ihre Diskussion finden sich im theoretischen Teil.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chem. Institut der Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Privatdozenten Ernst Bergmann ausgeführt. Ich bin Herrn Dr. Bergmann für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Unterstützung bei ihrer Durchführung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

---

[119]) Das gesamte Zahlenmaterial wird an anderer Stelle veröffentlicht.

LEBENSLAUF.

Als Sohn des Kaufmanns Willi Cobler bin ich am 27. Juni 1905 in Lyon geboren. Von 1910 bis 1914 besuchte ich das Gymnasium in Lyon. Nach meiner Uebersiedlung nach Deutschland besuchte ich in Berlin-Westend die Herder-Schule von 1915—1925, an der ich Ostern 1925 das Abiturium machte. Ich widmete mich dann dem Studium der Chemie. Ich studierte einige Semester in Freiburg und dann ausschließlich in Berlin. Mein 1. Verbandsexamen machte ich im Sommersemester 1929 im I. Chem. Institut; das II. Verbandsexamen legte ich im Sommersemester 1931 ebenfalls dort ab. Von Mai 1931 bis Juli 1932 beschäftigte ich mich dann unter Anleitung von Herrn Privatdozenten Dr. Ernst Bergmann mit der vorliegenden Dissertationsarbeit.